ORSAY
n° d'ordre:

THESE

DE DOCTORAT D'ETAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

PRESENTEE A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

PAR

Jean-Louis LE GOUËT

LABORATOIRE AIME COTTON
C.N.R.S.

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES

COLLISIONS ATOMIQUES

et

SPECTROSCOPIE LASER NON-LINEAIRE

SOUTENUE LE 28.01.1981 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. S. FENEUILLE — Président
J. BAUDON
P.R. BERMAN
C. BORDÉ
N. TRAN MINH
R. VETTER

ORSAY
n° d'ordre:

THESE

DE DOCTORAT D'ETAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

PRESENTEE A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

PAR

Jean-Louis LE GOUËT

LABORATOIRE AIME COTTON
C. N. R. S.

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES

COLLISIONS ATOMIQUES

et

SPECTROSCOPIE LASER NON-LINEAIRE

SOUTENUE LE 28.01.1981 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM.	S. FENEUILLE	Président
	J. BAUDON	
	P.R. BERMAN	
	C. BORDÉ	
	N. TRAN MINH	
	R. VETTER	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Le travail dont les résultats sont exposés dans cette thèse a été réalisé au laboratoire Aimé Cotton où j'ai été engagé par le C.N.R.S. en octobre 1976.

L'accomplissement d'un tel exercice universitaire suppose -est-il besoin de le rappeler- un effort collectif que je suis très reconnaissant à mes collègues chercheurs, techniciens et administratifs d'avoir consenti en ne me ménageant ni leurs conseils, ni leur peine, depuis le premier jour.

J'éprouve une gratitude particulière envers mon directeur de recherche, R. Vetter, et le Professeur P.R. Berman qui ont guidé mon travail et m'ont apporté le réconfort de leurs avis éclairés et de leur sympathie lors de confrontations parfois décevantes avec la matière.

Enfin, au laboratoire de l'Horloge Atomique, à l'Observatoire de Meudon, à l'Institut de Physique Appliquée de l'Université de Heidelberg, au laboratoire de Physique des Lasers de l'Université de Paris-Nord, j'ai trouvé une aide précieuse au cours de mes recherches. Que tous ceux qui me l'ont apportée en soient ici remerciés.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547316_0030

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

Partie I : 7

1. REPRESENTATIONS THEORIQUES 9

1.1 Cadre général d'étude 9

1.11 Excitation non-linéaire 9

1.12 Condition du nombre limité d'interactions instantanées avec le champ 9

1.13 Limite Doppler 10

1.14 Condition d'impact 10

1.15 Condition de collision binaire 10

1.16 Condition des perturbateurs étrangers 10

1.17 Elasticité 10

1.2 Equation de relaxation de la matrice densité 10

1.3 Préparation du système et évolution 14

1.31 Perturbation sinusoïdale dans l'espace des positions 15

1.32 Perturbation sinusoïdale dans l'espace des vitesses 21

1.33 Perturbation locale dans l'espace des vitesses 22

2. RELAXATION ELASTIQUE DES POPULATIONS 25

2.1 Absorption saturée 25

2.11 Principe 25

2.12 Collisions fortes 27

2.13 Perturbateur plus léger que l'atome actif/ sphère dure, faible vitesse initiale 28

2.14 Vitesse initiale supérieure à la vitesse moyenne / sphère dure, perturbateur lourd 30

2.15 Collisions faibles / perturbateur lourd, faible vitesse initiale 31

2.2 Echos de photons en ondes stationnaires 32

2.21 Principe de la formation des échos 32

2.22 Echos en ondes stationnaires 34

2.3 Echos de photons stimulés 36

2.4 Absorption saturée résolue dans le temps 40

3. RELAXATION ELASTIQUE DES COHERENCES 41

3.1 Absorption saturée 41

3.11 Terme de collision sur les cohérences seules 42

3.12 Terme d'effet combiné des collisions sur les cohérences et les populations 44

3.2 Transition à deux photons à résonance avec le niveau intermédiaire 46

3.3 Echos de photons 49

3.4 Echos de photons en ondes stationnaires 51

4. COLLISIONS DEPHASANTES EN SPECTROSCOPIE NON LINEAIRE 53

4.1 Spectroscopie à deux photons en régime stationnaire 53

4.11 Transition à deux photons identiques 54

4.12 Transition à deux photons différents 55

4.13 Transition à deux photons à résonance avec le niveau intermédiaire 55

4.2 Spectroscopie à deux photons en régime transitoire 56

4.21 Précession libre à deux photons 56

4.211 Commutation Stark ; 4.212 Mélange à quatre ondes ; 4.213 Battement Raman cohérent

4.22 Echos à deux photons 58

4.3 Echos de Care et Purcell 59

4.4 Echos de photons et absorption saturée 60

4.41 Echo de photon 60

4.42 Absorption saturée 60

5. COLLISIONS INELASTIQUES 63

5.1 Processus inélastiques 63

5.2 Evolution de la matrice densité 64

5.3 Double résonance optique induite par collisions 66

5.31 Principe 66

5.32 Sélection des états 67

5.33 Signal de double résonance optique induite par collisions 67

5.34 Expériences 68

Partie II

1. PRINCIPE DE L'EXPERIENCE 71

1.1 Sélection des sous-niveaux Zeeman par polarisation 71

1.2 Signal de double résonance optique 73

2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL 75

2.1 Laser infrarouge 76

2.2 Laser rouge 77

2.21 Double Michelson 77

2.22 Stabilisation de fréquence 79

2.23 Recherche de la raie atomique 79

2.3 L'échantillon et la détection 81

3. MESURE DE TAUX DE COLLISIONS DEPHASANTES 85

4. TRANSITIONS COLLISIONNELLES ENTRE SOUS-NIVEAUX ZEEMAN 89

4.1 Signal en xénon pur 89

4.11 Anomalie du signal. Interprétation 89

4.12 Calcul de l'emprisonnement de radiation 92

4.2 Enregistrement en mélange xénon-gaz étranger 95

4.3 Mesure des sections efficaces de collisions dépolarisantes 97

4.31 Equation de relaxation : 97

4.311 Peuplement des sous-niveaux en polarisation rectiligne ; 4.312 Peuplement des sous-niveaux en polarisation circulaire.

4.32 Analyse des données 100

4.33 Discussion de l'hypothèse de dépeuplement collisionnel du niveau $5d[1/2]_0$ 102

4.34 Effet de changement de vitesse. 105

5. COMPARAISON AVEC LES PREVISIONS THEORIQUES 107

5.1 Interaction à longue portée 107

5.2 Interaction à courte portée 110

5.3 Changement de vitesse 112

APPENDICE A - SYMETRIES DE LA RELAXATION COLLISIONNELLE DE LA MATRICE DENSITE ATOMIQUE 115

A.1 Equation de relaxation. 115

A.2 Bilan détaillé 118

A.3 Relaxation d'une distribution de vitesse d'équilibre thermique 119

A.4 Approximation de la symétrie sphérique de la distribution de vitesse relative 119

A.5 Approximation de la symétrie cylindrique de la distribution de vitesse relative 122

A.6 Approximation lorsque $m \ll m_p$ et $m \gg m_p$ 123

APPENDICE B - RELAXATION DANS L'APPROXIMATION ADIABATIQUE 127

B.1 Expression de γ^k en fonction des amplitudes de diffusion 127

B.2 Approximation adiabatique 128

B.21 Définition 128

B.22 Expression de $\gamma^{(k)}$ 129

B.221 Amplitude de diffusion fortement pointée vers l'avant ; B222 Amplitude de diffusion isotrope ; B.223 Potentiel de sphère dure

CONCLUSION 133

REFERENCES 137

ARTICLES PRESENTES

Article 1 : A suitable system for studying the effect of velocity-changing collisions in saturated absorption : Xe-He .

Article 2 : Photon echoes in standing-wave fields : Time separation of spatial harmonics.

Article 3 : Effect of velocity-changing collisions upon optical coherences in a three-level system.

Article 4 : Collisional effects upon optical coherences : Experimental study in a xenon three-level system.

Article 5 : Depolarising collisions in a three-level system of Xe I.

Article 6 : Observation of level splitting within the natural width by saturation spectroscopy.

Article 7 : A semi-classical picture of depolarising collisions as observed by laser saturation spectroscopy techniques.

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Une abondante littérature, inaugurée en 1895 par A. A. Michelson[1] étudie l'élargissement et le déplacement par pression des raies spectrales. L'origine de l'intérêt soutenu pour ces phénomènes est double. D'une part leur étude fournit des informations sur les forces interatomiques et intermoléculaires mises en jeu dans les collisions[2] ; d'autre part, elle renseigne sur les conditions qui règnent à l'intérieur des sources. Ainsi, largeur et déplacement des raies permettent, par comparaison avec des mesures de référence, de déterminer par exemple la gravité de surface ou la température des atmosphères stellaires[3], ou bien sont utilisés pour des diagnostics de plasma [4] .

En termes très généraux, l'effet de pression sur les raies spectrales combine l'action simultanée des collisions et d'un champ électromagnétique sur un système atomique. Cependant, on peut considérer que les deux perturbations agissent séparément sur le système lorsque sa durée caractéristique d'évolution par interaction avec le champ lumineux est longue devant la durée de collision. L'élargissement par pression des raies spectrales est alors attribué à la destruction collisionnelle

de la phase entre les états couplés par la transition optique. En d'autres termes, les collisions détruisent les dipoles optiques que crée le champ électromagnétique et qui évoluent librement entre deux collisions successives. L'effet des collisions est décrit par un taux de relaxation - taux de collisions déphasantes - proportionnel à la pression, qui s'ajoute au taux de relaxation naturel des dipoles pour constituer la largeur homogène de raie. Ce schéma est celui de la théorie d'impact, dans les limites de laquelle se tient notre étude.

L'étude des collisions par spectroscopie d'absorption dans les gaz à basse pression a été profondément marquée par l'apparition du laser. Utilisé comme source accordable monochromatique, le laser autorise une résolution spectrale inaccessible aux spectromètres[5]. Par ailleurs, la puissance lumineuse plus élevée désormais disponible permet d'explorer les ailes des raies[6]. Il s'agit là de perfectionnements apportés aux méthodes usuelles, mais la lumière émise par le laser interagit de la même façon que si elle provenait d'une source classique. Dans ces expériences, l'énergie lumineuse absorbée par l'échantillon varie linéairement avec l'intensité du faisceau laser. C'est le domaine de la spectroscopie linéaire. Plus spécifiques de la spectroscopie laser, sont par contre les processus caractérisés par une réponse non linéaire avec l'intensité lumineuse. Dans ce mémoire, nous nous proposons d'examiner l'application de quelques uns d'entre eux à l'étude des collisions dans la limite d'impact. Nous laissons de côté le secteur actuellement très actif de la spectroscopie laser non linéaire des collisions qui concerne les collisions radiatives et optiques[7]. Leurs manifestations les plus

spécifiques se produisent dans des conditions d'intensité laser et de désaccord de fréquence laser-atome incompatibles avec la théorie d'impact.

Dès l'instant qu'il s'agit de spectroscopie optique, qu'elle soit linéaire ou non, le déphasage Doppler entre classes de vitesse joue un rôle déterminant. En spectroscopie linéaire le profil de raie est la convolution d'une courbe de Lorentz de largeur homogène, déplacée par effet Doppler, qui représente le profil d'absorption d'une classe de vitesse longitudinale des atomes, par la distribution de vitesse de ces atomes. La mesure directe de la largeur homogène est alors impossible. En spectroscopie non linéaire, au contraire, on peut accéder à cette mesure, soit par réduction, voire élimination de l'effet Doppler - c'est ce que réalise l'excitation à deux photons - , soit seulement par suppression de l'élargissement de raie inhomogène dû à l'effet Doppler. Dans ce dernier cas, le déphasage Doppler entre classes de vitesse longitudinale demeure et la perturbation que lui font subit les changements de vitesse collisionnels se manifeste par une déformation du signal qui compromet l'observation directe de l'élargissement homogène. Cet effet est masqué par l'élargissement inhomogène en spectroscopie linéaire. En d'autres termes, tandis que les mesures de spectroscopie linéaire sont, une fois menée à bien la déconvolution du profil de raies, sensibles seulement aux changements provoqués par les collisions dans l'état interne de l'atome actif, certaines de celles réalisées en spectroscopie non linéaire portent aussi la marque des perturbations collisionnelles de mouvement de translation atomique.

Complication indésirable ou nouveau moyen d'investigation de la dynamique des collisions ?

C'est ce que s'efforça de déterminer une série d'études tant théoriques qu'expérimentales au cours des années 1970. Elles se signalent par la diversité des approches retenues pour la formation et la détection des signaux, les unes héritées de la R M N , les autres simplement dérivées de la spectroscopie de position en usage dans le domaine optique ; par la variété aussi des processus de relaxation observés qui agissent soit sur les populations de niveaux, soit sur les cohérences atomiques.

Dans la première partie du mémoire, nous situons nos propres travaux par rapport à ces études. Le premier chapitre en établit une description unifiée. Les deux chapitres suivants sont consacrés aux études de diffusion élastique des populations et des cohérences atomiques. Nous précisons les résultats expérimentaux obtenus : mesures de sections efficaces élastiques totales dans les états excités, mesures de valeurs moyennes de changement de vitesse, y compris dans des états de superposition, tests de potentiels interatomiques. Parmi ces résultats figure notre mesure de la section efficace de collision élastique Xe-He dans l'état $6p[3/2]_2$ du xénon (Article 1). Certains effets prévus par la théorie n'ont pas encore connu de vérification expérimentale. C'est le cas de l'effet des collisions sur les cohérences d'une transition à deux photons à résonance avec le niveau intermédiaire, et de leur effet sur les populations et les cohérences dans les phénomènes d'échos de photons en ondes stationnaires auxquels nous avons consacré deux articles (Articles 2 et 3). Il apparaît que la spectroscopie laser offre un accès relativement simple et peu coûteux aux sections efficaces de diffusion, totale et dans une certaine mesure différentielle, dans les états excités et les superpositions

d'états, alors que ces grandeurs sont difficiles à obtenir par des techniques de faisceaux atomiques et moléculaires. Dans le quatrième chapitre, nous changeons de perspective et examinons les situations où les effets de changement de vitesse peuvent être éliminés pour permettre la mesure des taux de collisions déphasantes. C'est en particulier le cas pour certaines transitions à deux photons à résonance avec le niveau intermédiaire (Article 4). Enfin, l'étude des collisions inélastiques en spectroscopie non-linéaire est abordée dans le cinquième chapitre. Par collisions inélastiques nous entendons celles qui, sans assistance du champ laser, induisent des transitions atomiques internes. Les expériences réalisées jusqu'ici ont mis en oeuvre des transitions collisionnelles dans les molécules entre sous-niveaux rotationnels ou entre sous-niveaux Zeeman séparés par effet Stark.

La deuxième partie de notre mémoire ajoute à cette liste une nouvelle situation expérimentale. Nous avons observé le signal de double résonance optique induit par des collisions dépolarisantes dans un niveau dégénéré du xénon (les premières observations sont rapportées dans l'Article 5). De tels processus collisionnels ont été étudiés dans de nombreux travaux de spectroscopie hertzienne (double résonance, effet Hanle). Caractérisées par un déphasage Doppler négligeable entre classes de vitesse, ces expériences sont insensibles aux changements de vitesse collisionnels et permettent de déterminer des sections efficaces totales de dépolarisation. Au contraire, la méthode de spectroscopie optique que nous mettons en oeuvre se distingue par un effet Doppler important qui implique une certaine sensibilité aux changements de vitesse. Un premier chapitre

expose le principe de l'expérience où la sélection complète des sous-niveaux Zeeman est obtenue par la polarisation relative des faisceaux laser saturant et sonde. Le deuxième chapitre décrit le dispositif expérimental et précise les solutions adoptées pour réaliser les sources laser. Au cours de la mise au point du montage, nous avons fait l'observation nouvelle d'un phénomène qui permet d'analyser la structure d'un niveau à l'intérieur de sa largeur naturelle (Article 6). Nous avons aussi constaté que le système à trois niveaux choisi illustrait bien une méthode d'élimination de l'effet des changements de vitesse collisionnels pour la mesure du taux des collisions déphasantes. C'est la matière du troisième chapitre. Le quatrième chapitre présente les mesures des sections efficaces de collisions dépolarisantes et celles de changements de vitesse, réalisées dans des mélanges de xénon avec différents gaz rares (He, Ne, Ar). Dans le cinquième chapitre, nous comparons ces données aux quantités correspondantes calculées suivant les théories en usage dans les travaux de spectroscopie hertzienne. En raison de la non sélectivité en vitesse déjà mentionnée, l'effet des collisions dépolarisantes sur le mouvement de translation des atomes y est négligé. Dès l'instant que l'observation des changements de vitesse devient possible, il est intéressant de préciser le lien entre l'évolution de l'état atomique interne et le mouvement de translation. L'Article 7 aborde cette étude.

PARTIE I

PARTIE I

Nous avons voulu dresser le bilan des travaux accomplis au cours des dix dernières années dans le domaine de la spectroscopie non-linéaire des collisions en condition d'impact. Pour distinguer plus clairement les conditions nécessaires à leur observation, nous avons fait des différents processus de collisions les points d'articulation de notre exposé. Nous étudions donc successivement la relaxation de vitesse des populations de niveaux, celle des cohérences atomiques puis les collisions déphasantes, enfin les collisions inélastiques. En préférant ce plan à un catalogue des diverses méthodes expérimentales nous n'évitons pas quelques redites, la même technique donnant à voir, selon les conditions d'expérience, des processus collisionnels différents. Cet inconvénient troublera moins la lecture si on note que trois phénomènes génériques, l'absorption saturée, l'écho de photon, la transition à deux photons, sont à la source de tous les travaux envisagés.

1. REPRESENTATIONS THEORIQUES.

1.1 Cadre général d'étude.

Malgré la diversité des techniques mises en œuvre, le champ de la spectroscopie laser non linéaire des collisions est délimité par quelques conditions et principes généraux que nous avons réunis dans ce paragraphe.

1.11 Excitation non-linéaire. A l'ordre le plus bas des perturbations en fonction du champ laser, seule la composante de la densité de polarisation proportionnelle au champ est excitée. C'est la quantité observée en spectroscopie linéaire. Les ordres de perturbation successifs mettent en jeu, en puissances croissantes du champ, d'autres composantes de la densité de polarisation, mais aussi de la densité atomique dans les niveaux d'énergie couplés par le champ. La détection de ces grandeurs est l'objet de la spectroscopie non-linéaire.

1.12 Condition du nombre limité d'interactions instantanées avec le champ. Dans les expériences en régime stationnaire (champ laser continu) , le développement perturbatif évoqué ci-dessus peut être compris à l'ordre n comme une succession de n interactions instantanées avec la lumière, séparées par des séquences d'évolution du système sous l'effet des collisions. La limitation du nombre des interactions avec le champ est réalisée lorsque la description par le développement perturbatif à l'ordre le plus bas de non-linéarité est correcte. En régime transitoire, le système atomique interagit de façon très

non linéaire avec quelques impulsions laser mais l'effet des collisions est négligeable pendant la durée des impulsions qui peuvent être considérées comme instantanées.

1.13 Limite Doppler. L'effet des collisions sur les signaux de spectroscopie non-linéaire se prête bien à l'observation lorsque la largeur de raie homogène est petite devant la largeur Doppler. Nous supposons cette condition réalisée tout au long de l'exposé.

1.14 Condition d'impact. On suppose que la collision est instantanée par rapport à toutes les autres perturbations externes. Ceci implique que l'inverse de la durée de la collision τ_c^{-1} est grand devant la fréquence de Rabi. Cela signifie aussi que le champ laser n'induit pas de transition entre niveaux atomiques pendant la collision, ce qui exige que τ_c^{-1} soit grand devant la fréquence de la transition. Enfin, les dipoles optiques ne se déphasent pas par rapport au champ laser pendant la durée de la collision, ce qui suppose que le désaccord de fréquence champ-atome est petit devant τ_c^{-1} . Moyennant ces conditions, la collision et l'interaction atome-champ externe peuvent être traitées indépendamment[8].

1.15 Condition de collision binaire. La pression de gaz est assez basse pour qu'on puisse négliger les collisions à 3 corps. En fait cette condition est déjà contenue dans la condition d'impact. En effet le taux de relaxation collisionnelle est de l'ordre de l'inverse du temps entre deux collisions t_c^{-1} , et la largeur de la plage de fréquence explorée est de l'ordre du taux de relaxation. La condition $\Delta \ll \tau_c^{-1}$ implique donc que $t_c^{-1} \ll \tau_c^{-1}$, ce qui est la condition de collision binaire.

1.16 Condition des perturbateurs étrangers. On distingue les atomes sensibles à la perturbation laser, des atomes du gaz étranger - atomes perturbateurs - et on suppose que la pression partielle d'atomes actifs est suffisamment faible pour que le taux de collision atome actif - atome actif soit très petit devant le taux de collision atome actif - perturbateur. Par ailleurs on suppose impossible un transfert d'excitation entre atome actif et perturbateur.

1.17 Elasticité. On suppose que les collisions n'induisent pas de transition à l'intérieur de l'atome actif.

1.2 Equation de relaxation de la matrice densité.

Les grandeurs sensibles à l'excitation laser sont directement liées aux éléments de la matrice densité atomique. Autour du point de position $\vec{r}$ et de vitesse $\vec{v}$, la densité atomique dans le niveau i, $N_i(\vec{r},\vec{v},t)$ et la densité de polarisation $\vec{P}(\vec{r},\vec{v},t)$ s'écrivent :

$$N_i(\vec{r},\vec{v},t) = \rho_{ii}(\vec{r},\vec{v},t)$$

$$\vec{P}(\vec{r},\vec{v},t) = \mathrm{Tr}\ \vec{\mu}\ \rho(\vec{r},\vec{v},t)$$

où $\vec{\mu}$ est le dipole : $\vec{\mu} = \sum_n e\ \vec{r}_n$ (la somme porte sur les électrons).

Comme les éléments diagonaux de $\vec{\mu}$ sont nuls, la densité de polarisation s'exprime en fonction des éléments non diagonaux de la matrice densité, qui sont caractéristiques de la superposition des états atomiques et que nous désignerons en général par la suite comme cohérences atomiques.

L'analyse des données expérimentales concernant $\vec{P}$ et $\vec{N}_i$ repose sur la compréhension du mécanisme de relaxation collisionnelle de la matrice densité. Lorsque les conditions d'impact, de perturbateurs étrangers et d'élasticité sont vérifiées, une expression générale de l'équation de relaxation de cette matrice s'écrit[9,10] :

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{ij}(\vec{r},\vec{v},t)\Big|_{coll} = -\Gamma_{ij}(\vec{v})\,\rho_{ij}(\vec{r},\vec{v},t) + \int d\vec{v}'\; W_{ij}(\vec{v}',\vec{v})\,\rho_{ij}(\vec{r},\vec{v}',t) \quad (1)$$

où $W_{ij}(\vec{v}',\vec{v}) = N\left(\frac{m}{\mu}\right)^3 \int d\vec{v}'_p\; d\vec{v}'_r\; W_p(\vec{v}'_p)\; v_r^{-1}\,\delta(v_r - v'_r)$

$$\delta\left(\vec{v}_r + \frac{m}{m_p}\vec{v}' - \frac{m}{\mu}\vec{v} + \vec{v}'_p\right)\, f_i(\vec{v}'_r \to \vec{v}_r)\, f_j^*(\vec{v}'_r \to \vec{v}_r) \quad (2)$$

$$\Gamma_{ij}(\vec{v}) = N \int d\vec{v}_p\; W_p(\vec{v}_p)\; v_r \left(\frac{2\pi i r}{i\mu v_r} \left[f_i(\vec{v}_r,\vec{v}_r) - f_j^*(\vec{v}_r,\vec{v}_r) \right] \right) \quad (3)$$

où m , m_p , μ sont respectivement la masse de l'atome actif, du perturbateur, et la masse réduite , $\vec{v}_r = \vec{v} - \vec{v}_p$ et $\vec{v}'_r = \vec{v}' - \vec{v}'_p$, $W_p(\vec{v}_p)$ est la fonction de distribution de vitesse des atomes perturbateurs, N est la densité de ces atomes et i, j désignent les états internes de l'atome actif. L'amplitude de diffusion dans l'état i est notée $f_i(\vec{v}'_r,\vec{v}_r)$.

L'équation (1) a la forme de l'équation de Boltzmann[11] vérifiée par la fonction de distribution classique en théorie cinétique des gaz. La condition de non corrélation (chaos moléculaire) est ici assurée par la condition des perturbateurs étrangers. Cependant l'analogie avec l'équation de Boltzmann n'est satisfaisante que pour les éléments diagonaux de la matrice densité. Les deux termes à droite de l'équation (1) décrivent

alors respectivement le départ de la classe de vitesse $\vec{v}$ vers les autres classes de vitesse, et l'arrivée dans la classe de vitesse $\vec{v}$ en provenance de toutes les autres. Le noyau de collision $W_{ii}(\vec{v}',\vec{v})$ est la densité de probabilité par unité de temps pour qu'un atome de vitesse $\vec{v}'$ acquière la vitesse $\vec{v}$. Au moyen du théorème optique, on peut exprimer le taux de départ $\Gamma_{ii}(\vec{v})$ comme une moyenne prise sur la vitesse du perturbateur, du produit de la section efficace totale de diffusion élastique dans l'état i et de la vitesse relative v_r. En exprimant la section efficace totale en fonction de la section efficace différentielle $|f_i(\vec{v}'_r,\vec{v}_r)|^2$ on obtient :

$$\Gamma_{ii}(\vec{v}) = N \int d\vec{v}_p \; d\vec{v}'_r \; W_p(\vec{v}_p) \; v_r^{-1} \; \delta(v'_r - v_r) \; |f_i(\vec{v}'_r,\vec{v}_r)|^2 \quad . \tag{4}$$

Le noyau de collision s'exprime lui aussi en fonction de la section efficace différentielle et on note que si $i=j$:

$$\int W_{ij}(\vec{v}',\vec{v}) \; d\vec{v} = \Gamma_{ij}(\vec{v}') \quad . \tag{5}$$

De cette équation résulte la conservation de la densité de population totale du niveau i : $\frac{\partial}{\partial t} \int d\vec{v} \; \rho_{ii}(\vec{r},\vec{v},t)\Big|_{coll} = 0$.

L'interprétation de l'équation (1) est moins claire lorsque $i \neq j$, si, comme c'est en général le cas, $f_i(\vec{v}'_r,\vec{v}_r) \neq f_j(\vec{v}'_r,\vec{v}_r)$. Le noyau de collision $W_{ij}(\vec{v}',\vec{v})$ et le taux de relaxation $\Gamma_{ij}(\vec{v})$ sont alors des nombres complexes et ne peuvent être désignés en termes de probabilité de transfert entre classes de vitesse. L'équation (3) ne tient plus, de sorte que $\frac{\partial}{\partial t} \int d\vec{v} \; \rho_{ij}(\vec{r},\vec{v},t)\Big|_{coll} \neq 0$. Les collisions élastiques détruisent donc la densité totale de polarisation optique avec un taux qui

n'est autre que le taux de collisions déphasantes γ_{ij}^{ph} observé habituellement en spectroscopie linéaire. Une image de ce processus de relaxation est suggérée en notant que, dans le noyau de collision $W_{ij}(\vec{v}',\vec{v})$, le produit $f_i(\vec{v}'_r,\vec{v}_r)\, f_j^*(\vec{v}'_r,\vec{v}_r)$ contient, lorsque $i \neq j$, un facteur de phase qui oscille en fonction de l'angle de diffusion. Ceci détermine une interférence destructive entre les contributions des différentes classes de vitesse au terme de restitution $\int W_{ij}(\vec{v}',\vec{v})\, \rho_{ij}(\vec{v}')\, d\vec{v}'$

En résumé, les éléments diagonaux ne subissent qu'un changement de vitesse au cours d'une collision élastique. Nous désignerons ces collisions sous le signe VCC (velocity changing collisions). Dans leur action sur les cohérences atomiques, par contre, les collisions élastiques présentent le double aspect de VCC et de collisions déphasantes.

1.3 Préparation du système et évolution.

En l'absence de perturbation extérieure, à l'équilibre thermodynamique, la matrice densité est diagonale ($\rho_{ij}(\vec{r},\vec{v},t) = 0$ si $i \neq j$) et l'équation de relaxation collisionnelle des éléments diagonaux est $\frac{\partial}{\partial t}\, \rho_{ii}(\vec{r},\vec{v},t)\Big|_{coll} = 0$ comme on peut le vérifier en portant $\rho_{ii}(\vec{r},\vec{v},t) = \rho_{ii}(\vec{r},0,t)\, W(\vec{v})$ dans l'équation (1), où $W(\vec{v})$ est la distribution de vitesse d'équilibre. Dans les expériences de spectroscopie laser non linéaire, c'est la perturbation par le laser de la distribution de vitesse qui révèle les processus collisionnels de retour à l'équilibre.

L'évolution des éléments de la matrice densité dépend de la forme de la perturbation. Les expériences ont mis en jeu des perturbations :

- sinusoïdale dans l'espace des vitesses,
- sinusoïdale dans l'espace des positions,
- locale dans l'espace des vitesses,

dont nous examinons successivement la relaxation collisionnelle. L'équation d'évolution d'un élément de matrice densité s'écrit :

$$\frac{d}{dt}\rho_{ij}(\vec{r},\vec{v},t) = \frac{\partial}{\partial t}\rho_{ij}(\vec{r},\vec{v},t)\Big|_{coll} + S_{ij}(\vec{v},\vec{r},t) - \gamma^{0}_{ij}\,\rho_{ij}(\vec{r},\vec{v},t) - i\,\omega_{ij}\,\rho_{ij}(\vec{r},\vec{v},t) \qquad (6)$$

où $S_{ij}(\vec{r},\vec{v},t)$ est un terme source caractéristique de la perturbation laser, $\frac{\partial}{\partial t}\rho_{ij}(\vec{r},\vec{v},t)\Big|_{coll}$ est le terme de relaxation, $\frac{d}{dt}$ indique une dérivation totale par rapport au temps $(\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v}\cdot\vec{\nabla})$, γ^{0}_{ij} est le taux de relaxation spontanée de ρ_{ij} (décroissance radiative, relaxation interne des molécules) et ω_{ij} est la différence d'énergie entre les niveaux i et j. L'équation s'applique aussi bien aux éléments diagonaux que non diagonaux. Sa résolution est entreprise dans les trois cas cités.

1.31 Perturbation sinusoïdale dans l'espace des positions. Le Le terme source est supposé de la forme :

$$S_{ij}(\vec{v},\vec{r},t) = \tilde{S}_{ij}(\vec{v},t)\, e^{ikz-i\omega t} \qquad (7)$$

où ω et k sont respectivement la fréquence et le module du vecteur d'onde du laser. On pose :

$$\rho_{ij}(\vec{v},\vec{r},t) = \tilde{\rho}_{ij}(\vec{v},t)\, e^{ikz-i\omega_{ij}t} \qquad (8)$$

L'équation (6) s'écrit alors :

$$\frac{\partial}{\partial t}\tilde{\rho}_{ij}(\vec{v},t) = -(\Gamma_{ij}(\vec{v}) + \gamma_{ij}^{0})\,\tilde{\rho}_{ij}(\vec{v},t) + \int W_{ij}(\vec{v}',\vec{v})\,\tilde{\rho}_{ij}(\vec{v}',t)\,d\vec{v}' + \tilde{S}_{ij}(\vec{v},t)\,e^{-i\Delta_{ij}t} - ikv_z\,\tilde{\rho}_{ij}(\vec{v},t) \qquad (9)$$

où $\Delta_{ij} = \omega - \omega_{ij}$.

Le terme de diffusion $\vec{v}\,\vec{\nabla}\,\rho_{ij}(\vec{r},\vec{v},t) = ikv_z\,\rho_{ij}(\vec{r},\vec{v},t)$ rend compte de la modulation dans l'espace de vitesse qui résulte du mouvement de translation. En effet, si la perturbation est appliquée pendant un temps court à l'instant t_0 , toutes les classes de vitesse acquièrent alors une phase kz , mais à l'instant t ultérieur, les atomes au point z sont ceux qui, à l'instant t_0 , se trouvaient en $z - v_z(t-t_0)$ et la phase de la classe de vitesse v_z au point z à l'instant t est donc $kz - kv_z(t-t_0)$.

Il est commode de mettre l'Eq. (9) sous la forme[10,12.35] :

$$\tilde{\rho}_{ij}(\vec{v},t) = \int d\vec{v}' \int_{-\infty}^{t} dt'\; G_{ij}(\vec{v}',\vec{v},t-t')\,\tilde{S}_{ij}(\vec{v}',t')\,e^{-i\Delta_{ij}t'} \qquad (10)$$

à l'aide du propagateur $G_{ij}(\vec{v}',\vec{v},t-t')$ défini par les équations[12] :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial}{\partial t}\,G_{ij}(\vec{v}',\vec{v},t-t') = -(\Gamma_{ij} + \gamma_{ij}^{0})\,G_{ij}(\vec{v}',\vec{v},t-t') \\ \qquad\qquad + \displaystyle\int W_{ij}(\vec{v}'',\vec{v})\,G(\vec{v}',\vec{v}'',t-t')\,d\vec{v}'' - ikv_z\,G_{ij}(\vec{v}',\vec{v},t-t') \\ G_{ij}(\vec{v}',\vec{v},0) = \delta(\vec{v}'-\vec{v}) \quad . \end{cases} \qquad (11)$$

L'effet des changements de vitesse par collision se manifeste plus clairement après le changement de variable défini par :

$$G_{ij}(\vec{v}',\vec{v},t-t') = \mathcal{G}_{ij}(\vec{v}',\vec{v},t-t')\,e^{-ikv_z(t-t')} \qquad (12)$$

qui exprime le passage du référentiel du laboratoire au référentiel de vitesse v_z . On obtient alors :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial}{\partial t}\, \mathcal{G}_{ij}(\vec{v}',\vec{v},t-t') = -(\Gamma_{ij}+\gamma_{ij}^{0})\, \mathcal{G}_{ij}(\vec{v}',\vec{v},t-t') \\ \qquad\qquad + \int W_{ij}(\vec{v}',\vec{v})\, \mathcal{G}_{ij}(\vec{v}',\vec{v}'',t-t') \cdot \exp\left[ik(v_z-v_z'')(t-t')\right] d\vec{v}'' \\ \mathcal{G}_{ij}(\vec{v}',\vec{v},0) = \delta(\vec{v}'-\vec{v}) \end{cases} \qquad (13)$$

Cette équation décrit le mouvement à l'instant t des atomes de vitesse $\vec{v}$ qui, à l'instant t' , avaient la vitesse $\vec{v}'$. Les collisions qui se produisent à l'instant t amènent dans la classe de vitesse v_z des atomes de vitesse v_z'' qui ont évolué depuis leur dernière collision avec une phase en $kv_z''t$. La superposition dans le terme de restitution de contributions de phases différentes tend à le réduire.

Pour résoudre l'équation (13) on utilise les hypothèses et définitions suivantes :

a) On pose $\Gamma_{ij}^{VC} = \int W_{ij}(\vec{v},\vec{v}')\, d\vec{v}$, $\gamma_{ij}^{ph} = \Gamma_{ij} - \Gamma_{ij}^{VC}$ et $\gamma_{ij} = \gamma_{ij}^{0} + \gamma_{ij}^{ph}$. On suppose négligeable la partie imaginaire de Γ_{ij}^{VC} et on néglige la partie imaginaire de $W_{ij}(\vec{v}',\vec{v})$. On réalise de la sorte la séparation de l'effet déphasant (décrit par γ_{ij}^{ph}) et de l'effet de changement de vitesse des collisions élastiques sur les cohérences. Lorsque $i=j$ on a $\gamma_{ij}^{ph} = 0$ et $\Gamma_{ij} \equiv \Gamma_{ij}^{VC}$.

b) On suppose que Γ_{ij} est indépendant de $\vec{v}$.

c) On définit le propagateur unidimensionnel

$$\mathcal{G}_{ij}(v_z',v_z,t-t') = \int d\vec{v}_\perp\, d\vec{v}_\perp'\, W(\vec{v}_\perp')\, \mathcal{G}_{ij}(\vec{v}',\vec{v},t-t') \qquad (14)$$

et on suppose en outre que :

$$\int W(\vec{v}_\perp') \, \mathcal{G}_{ij}(\vec{v}', \vec{v}, t-t') \, d\vec{v}_\perp' = W(\vec{v}_\perp) \, \mathcal{G}_{ij}(v_z', v_z, t-t') \quad . \tag{15}$$

Cette hypothèse pose l'indépendance des changements de vitesse dans les trois directions de l'espace. Le propagateur unidimensionnel vérifie alors l'équation :

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathcal{G}_{ij}(v_z', v_z, t-t') = -(\Gamma_{ij}^{VC} + \gamma_{ij}) \, \mathcal{G}_{ij}(v_z', v_z, t-t') + \int dv_z'' \, W_{ij}(v_z'', v_z) \, \mathcal{G}_{ij}(v_z', v_z'', t-t') \, e^{ik(v_z - v_z'')(t-t')} \tag{16}$$

où le noyau de collision unidimensionnel est défini par :

$$W_{ij}(v_z', v_z) = \int d\vec{v}_\perp' \, d\vec{v}_\perp' \, W(v_\perp') \, W_{ij}(\vec{v}', \vec{v}) \quad .$$

d) $W_{ij}(v_z', v_z) = W_{ij}(v_z' - v_z)$. La validité de cette hypothèse exige que les changements de vitesse et leur taux soient assez petits pour que le temps qui s'écoule entre l'excitation et la détection des grandeurs atomiques ne suffise pas au rétablissement de l'équilibre thermodynamique[13]. Le temps de retour à cet équilibre est de l'ordre de : $(\Gamma_{ij}^{VC})^{-1} \cdot \frac{u^2}{\Delta u_{ij}^2}$ où u et Δu_{ij} sont respectivement la vitesse et le changement de vitesse les plus probables. Si T est le temps d'observation, la condition s'écrit donc : $\Gamma_{ij}^{VC} \, T << \frac{u^2}{\Delta u_{ij}^2}$. (17)

Moyennant ces hypothèses, l'équation (16) peut se résoudre par transformation de Fourier.

On pose :

$$\hat{\mathcal{G}}_{ij}(x, t-t') = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int e^{ix(v_z' - v_z)} \, \mathcal{G}_{ij}(v_z' - v_z, t-t') \, dv_z' \quad .$$

L'équation (16) devient :

$$\frac{\partial}{\partial t}\,\hat{\mathcal{G}}_{ij}(x,t-t') = -(\Gamma_{ij}^{VC}+\gamma_{ij})\,\hat{\mathcal{G}}_{ij}(x,t-t') + \qquad (18)$$

$$+\,\hat{\mathcal{G}}_{ij}(x,t-t')\int d\Delta v\; W_{ij}(\Delta v)\; e^{i(x-k(t-t'))\Delta v} \quad .$$

La solution est :

$$\boxed{\mathcal{G}_{ij}(v'_z-v_z,t-t') = \frac{1}{2\pi}\int dx\,\exp\Big\{-ix(v'_z-v_z) - (\Gamma_{ij}^{VC}+\gamma_{ij})(t-t') + \int_0^{t-t'} d\tau \int d\Delta v\; W_{ij}(\Delta v)\; e^{i(x-k\tau)\Delta v}\Big\}} \qquad (19)$$

Il reste à obtenir à l'aide de ce propagateur, l'évolution des éléments de matrice densité. Les traits principaux de ce processus sont dégagés dans l'exemple simple où une impulsion laser à l'instant t' excitant uniformément toutes les classes de vitesse, crée une perturbation de la forme décrite par l'équation (8) où $\tilde{\rho}_{ij}(\vec{v},t')$ dépend de $\vec{v}$ comme $W(\vec{v})$. Le propagateur possède la propriété suivante :

$$G_{ij}(\vec{v}',\vec{v},t-t') = \int d\vec{v}''\; G_{ij}(\vec{v}',\vec{v}'',t''-t')\; G_{ij}(\vec{v}'',\vec{v},t-t')$$

où $t' \leqslant t'' \leqslant t$.

A l'aide de cette propriété et de l'équation (10) on montre que :

$$\tilde{\rho}_{ij}(\vec{v},t) = \int d\vec{v}'\; G_{ij}(\vec{v}',\vec{v},t-t')\; \tilde{\rho}_{ij}(\vec{v}',t') \qquad (20)$$

si, pour $t > t'$, $\tilde{S}_{ij}(\vec{v}',t') = 0$.

Transportant l'expression (19) dans (20), on obtient :

$$\rho_{ij}(z,\vec{v},t) \simeq \tilde{\rho}_{ij}(\vec{v},t')\,\exp\Big\{-ikv_z(t-t') + ikz - \gamma_{ij}(t-t') + V_{ij}(t-t',k)\Big\} \qquad (21)$$

où $V_{ij}(t-t',k) = \int d\Delta v\; W_{ij}(\Delta v)\left(\frac{\sin k\Delta v(t-t')}{k\Delta v} - (t-t')\right)$. (22)

On peut envisager deux situations extrêmes :

i) $k\Delta u_{ij}(t-t') >> 1$. Les contributions des différentes classes de vitesses interfèrent et s'annulent dans le terme de restitution de l'équation (16), de sorte que :

$$\tilde{\rho}_{ij}(v_z,t) = \tilde{\rho}_{ij}(v_z,t') \exp(-(\gamma_{ij} + \Gamma_{ij}^{VC})(t-t')) \quad . \tag{23}$$

ii) $k^2\Delta^2 u_{ij}(t-t')^2 << 1$. La fonction $V_{ij}(t-t',k)$ peut se développer sous la forme :

$$V_{ij}(t-t',k) = -\alpha\ \Gamma_{ij}^{VC}\ k\Delta u_{ij}(t-t')^2 - \beta\ \Gamma_{ij}^{VC}\ (k\Delta u_{ij})^2(t-t')^3 + \\ + (t-t')\ O([k\Delta u_{ij}(t-t')]^3) \quad . \tag{24}$$

Lorsque $W_{ij}(\Delta v)$ décroît plus vite que $(\Delta v)^{-2}$ quand $\Delta v \to \infty$, α est nul. Dans cette hypothèse, l'équation d'évolution se réduit à :

$$\tilde{\rho}_{ij}(v_z,t) = \tilde{\rho}_{ij}(v_z,t') \exp -(\gamma_{ij} + \beta\ \Gamma_{ij}^{VC}(k\Delta u_{ij}(t-t'))^2)(t-t') \quad . \tag{25}$$

Le carré du changement de vitesse moyen produit au bout du temps $t-t'$ est : $\Gamma_{ij}^{VC}(t-t')\ \Delta u_{ij}^2$. Le pas de la modulation dans l'espace de vitesse à l'instant t est : $\Delta w = [k(t-t')]^{-1}$. Il apparaît dans l'équation (25) que les VCC contribuent de façon appréciable à la relaxation lorsque $\Gamma_{ij}^{VC}(t-t')\ \Delta u_{ij}^2 \gtrsim \Delta w^2$, c'est-à-dire lorsque le changement de vitesse subi est de l'ordre de grandeur de la largeur de modulation dans l'espace de vitesse.

Il découle de l'examen de ces deux cas extrêmes que le taux de relaxation collisionnelle de la cohérence est toujours majoré par $\gamma_{ij} + \Gamma_{ij}^{VC}$.

Nous verrons dans la suite de l'exposé qu'il est possible de provoquer dans les différents éléments de matrice densité - cohérences associées

ou non à des transitions optiques , population des niveaux - une telle perturbation laser dans l'espace des positions qui est responsable d'une modulation dans l'espace des vitesses.

1.32 Perturbation sinusoïdale dans l'espace des vitesses. En l'absence de dépendance spatiale, le terme de diffusion $\vec{v}\,\vec{\nabla}\,\rho_{ij}(\vec{v},t)$ est nul dans l'équation (6). La relaxation des éléments de matrice densité s'obtient à l'aide des mêmes équations qu'au paragraphe précédent (Eqs. 10, 11) après élimination de ce terme. On a :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial}{\partial t} G_{ij}(\vec{v}',\vec{v},t-t') = -(\Gamma_{ij}^{VC}+\gamma_{ij})\, G_{ij}(\vec{v}',\vec{v},t-t') \\ \qquad\qquad + \displaystyle\int W_{ij}(\vec{v}'',\vec{v})\, G(\vec{v}',\vec{v}'',t-t')\, dv' \\ G_{ij}(\vec{v}',\vec{v},0) = \delta(\vec{v}'-\vec{v}) \end{cases} \tag{26}$$

$$\rho_{ij}(\vec{v},t) = \int d\vec{v} \int_{-\infty}^{t} dt'\; G_{ij}(\vec{v}',\vec{v},t-t')\, S_{ij}(\vec{v}',t') \quad . \tag{27}$$

Utilisant les mêmes approximations qu'au paragraphe précédent, on résoud l'équation (26) par transformation de Fourier :

$$\boxed{\begin{aligned} G_{ij}(v_z'-v_z,t-t') &= \frac{1}{2\pi}\int dx\, \exp -ix(v_z-v_z') \\ &\times \exp\left[-(\gamma_{ij}+\Gamma_{ij}^{VC})(t-t') + (t-t')\int d\Delta v e^{ix\Delta v}\, W_{ij}(\Delta v)\right] \end{aligned}} \tag{28}$$

Pour illustrer ce résultat, nous considérons un système qui évolue sous le seul effet des collisions après le temps t' où il est préparé sous la forme :

$$\rho_{ii}(v_z,t') = \rho_{ii}(0,t')\cos kv_z\, T \quad . \tag{29}$$

Utilisant la propriété (20) et l'équation (28) on obtient :

$$\rho_{ii}(v_z,t) = \rho_{ii}(v_z,t') \exp[-(\gamma_{ii} + \Gamma_{ii}^{VC})(t-t') + (t-t') \int d\Delta v e^{ikT\Delta v} W_{ii}(\Delta v)] . \quad (30)$$

Ainsi le taux de relaxation de $\rho_{ii}(v_z,t)$ est, à une constante près, la transformée de Fourier du noyau de collision, $\hat{W}_{ii}(kT)$. La mesure du taux de relaxation en fonction de T permet en principe de déterminer cette fonction et d'en déduire $W_{ii}(\Delta v)$.

1.33 Perturbation locale dans l'espace des vitesses. C'est la forme habituelle de la perturbation appliquée aux éléments diagonaux de la matrice densité en absorption saturée. Dans un étroit domaine de largeur γ_{ij}/k autour d'un point v_z déterminé, la distribution de vitesse est écartée de l'équilibre. La relaxation est décrite par les équations 26, 27, et le terme source $S_{ij}(v_z,t)$ est une fonction dont la largeur en v_z est petite devant celle de la distribution d'équilibre thermique. Dans les deux paragraphes précédents, les équations de relaxation ont été résolues par transformation de Fourier, en supposant que le système restait toujours éloigné de la thermalisation collisionnelle des vitesses. Ce type de résolution ne convient pas en général ici. D'une part, les études expérimentales ont souvent porté, dans le cas des perturbations locales, sur des changements de vitesse collisionnels importants qui thermalisent la distribution de vitesse en quelques chocs. D'autre part, la forme de la perturbation, beaucoup plus complexe qu'une sinusoïde, se prête mal aux intégrations comme celle contenue dans l'éq. 27. Cependant, on peut obtenir une solution formelle de l'éq. 26 sous la forme :

$$G_{ij}(\vec{v}',\vec{v},t-t') = \sum_{n=0} (t-t')^n \, G_{ij}^{(n)}(\vec{v}',\vec{v}) \; e^{-(\gamma_{ij}+\Gamma_{ij}^{VC})(t-t')} \quad .$$

Reportant dans (26) on trouve la relation de récurrence :

$$\begin{cases} n \, G_{ij}^{(n)}(\vec{v}',\vec{v}) = \int G_{ij}^{(n-1)}(\vec{v}',\vec{v}'') \; W_{ij}(\vec{v}'',\vec{v}) \; d\vec{v}'' \\ G_{ij}^{(1)}(\vec{v}',\vec{v}) = \delta(\vec{v}'-\vec{v}) \quad . \end{cases} \tag{31}$$

La solution s'écrit finalement[12] :

$$G_{ij}(\vec{v}',\vec{v},t-t') = \delta(v-v') \; e^{-(\gamma_{ij}+\Gamma_{ij}^{VC})(t-t')} + \sum_{n} \frac{(t-t')^n}{n\,!} \, W^{(n)}(\vec{v}',\vec{v}) \; e^{-(\Gamma_{ij}^{VC}+\gamma_{ij})(t-t')} \tag{32}$$

avec : $$W^{(n)}(\vec{v}',\vec{v}) = \int W^{(n-1)}(\vec{v}',\vec{v}'') \; W_{ij}(\vec{v}'',\vec{v}) \; d\vec{v}'' \quad . \tag{33}$$

Pour poursuivre la résolution on fixe la forme mathématique du noyau de collision. Dans l'analyse des résultats expérimentaux, le choix a porté en général sur le noyau introduit par Keilson et Storer[14] pour résoudre l'équation de Boltzmann dans le cas du mouvement Brownien. Le noyau, caractérisé par deux paramètres, le taux de collision Γ_{ij}^{VC} et le changement de vitesse le plus probable Δu_{ij} s'écrit :

$$W_{ij}(\vec{v}',\vec{v}) = \frac{\Gamma_{ij}^{VC}}{(\pi \, \Delta u_{ij}^{\,2})^{3/2}} \exp - \frac{(\vec{v} - \alpha_{ij} \, \vec{v}')^2}{\Delta u_{ij}^{\,2}} \quad \text{où} \quad \Delta u_{ij}^{\,2} = (1-\alpha_{ij}^{\,2}) u^2 \quad . \tag{34}$$

Outre le mérite de la simplicité, ce noyau a celui de vérifier le principe du bilan détaillé

$$W(\vec{v}',\vec{v}) \; W(\vec{v}') = W(\vec{v}) \; W(\vec{v},\vec{v}') \tag{35}$$

qui exprime la stabilité de l'équilibre thermique des vitesses en présence de collisions. Pour cette raison il est compatible avec un retour

collisionnel du système à l'équilibre thermique, contrairement aux noyaux de la forme $W(\vec{v}',\vec{v})$ utilisés en 1.31 et 1.32 . Par ailleurs ce noyau se prête bien au calcul itératif requis par l'équation (33) et on obtient:

$$W_{ij}^{(n)}(\vec{v}',\vec{v}) = \frac{\Gamma_{ij}^{VC}}{(\pi(1-\alpha_{ij}^{2n})u^2)^{3/2}} \exp - \frac{(\vec{v}-\alpha_{ij}^{n}\vec{v}')^2}{(1-\alpha_{ij}^{2n})u^2} \quad . \qquad (36)$$

Comme dans le cas des perturbations sinusoïdales, pour être détectable, le changement de vitesse cumulé entre l'instant de l'excitation et celui de la détection doit être de l'ordre de grandeur de la largeur γ_{ij}/k de la perturbation créée dans l'espace de vitesse.

Le dépouillement des résultats expérimentaux étant conditionné par le choix du noyau de collision, il serait souhaitable d'utiliser, plutôt qu'un modèle semi-empirique, une expression plus directement liée aux paramètres du potentiel interatomique. De telles expressions ont été calculées par l'intermédiaire de l'amplitude de diffusion et de l'expression (2) [15,16], et l'influence du choix du noyau sur l'analyse des données a pu quelquefois être examinée, comme nous le verrons dans la suite de cet exposé.

2. RELAXATION ELASTIQUE DES POPULATIONS.

2.1 Absorption Saturée.

2.11 Principe. Un gaz contenu dans une cellule est soumis à un champ laser monochromatique continu de fréquence ω. Les atomes du gaz possèdent deux niveaux a et b reliés par une transition optique de fréquence ω_{ab} voisine de ω. Par effet Doppler les atomes de vitesse v_z le long de la direction de propagation du faisceau sont résonnants avec le champ lorsque $\Delta_{ab} - kv_z = 0$. Les atomes ainsi excités dans un domaine de vitesse γ_{ab}/k autour de Δ_{ab}/k sont détectés par un faisceau laser sonde dont l'absorption à travers la cellule est mesurée en fonction du désaccord de fréquence de ce laser avec la transition atomique. A l'ordre le plus bas de non-linéarité, la chaîne de perturbation de la matrice densité atomique par les champs laser saturant et sonde E et E' s'écrit :

$$\begin{matrix} \rho_{aa}^{(0)} \\ \rho_{bb}^{(0)} \end{matrix} \xrightarrow{E} \begin{matrix} \rho_{ab}^{(1)} \\ \rho_{ba}^{(1)} \end{matrix} \xrightarrow{E} \begin{matrix} \rho_{aa}^{(2)} \\ \rho_{bb}^{(2)} \end{matrix} \xrightarrow{E'} \begin{matrix} \rho_{ab}^{(3)} \\ \rho_{ba}^{(3)} \end{matrix} .$$

La modification par le laser saturant de l'absorption du faisceau sonde est alors : $\langle \vec{E} \frac{d\vec{P}^{(3)}}{dt} \rangle_{z,v_z}$ où $\vec{P}^{(3)} = \mathrm{Tr}\, \rho^{(3)} \vec{\mu}$. En l'absence de champ, seuls sont non nuls les éléments diagonaux de la matrice densité

$\rho_{aa}^{(0)}(v_z)$ et $\rho_{bb}^{(0)}(v_z)$ qui représentent les populations des niveaux a et b . Leur variation en fonction de v_z est alors celle de la distribution de vitesse à l'équilibre thermique. L'application du champ saturant crée la cohérence $\rho_{ab}^{(1)}(v_z)$ autour de la vitesse $v_z = \Delta_{ab}/k$. A l'ordre suivant apparaît une perturbation dans la distribution de vitesse des populations $\rho_{aa}^{(2)}(v_z)$ et $\rho_{bb}^{(2)}(v_z)$. C'est cette perturbation que sonde le champ E' par l'intermédiaire du dipole optique $\vec{P}^{(3)}$. Le profil d'absorption du faisceau sonde, obtenu en variant le désaccord Δ'_{ab} de E' , présente une "bosse" ou un "creux" qui, en l'absence de VCC, est une courbe de Lorentz de largeur à mi-hauteur $2\gamma_{ab}$, qui constitue le signal d'absorption saturée. La largeur homogène $2\gamma_{ab}$ se décompose en $2\gamma_{ab} = 2\gamma_{ab}^{0} + 2\gamma_{ab}^{ph}$ et croît linéairement en fonction de la pression de gaz perturbateur. L'effet des VCC peut être décrit dans les termes développés au chapitre précédent puisque la formation du signal met en jeu :

- une perturbation locale des populations dans l'espace des vitesses,
- une combinaison de perturbations des cohérences, locale dans l'espace des vitesses, sinusoïdale dans l'espace des positions.

Bien que soient imbriqués dans le signal les effets des VCC sur les populations et les cohérences, il est cependant possible de distinguer les effets de changement de vitesse propres aux populations dans un des cas suivants :

a) $\gamma_a >> \gamma_b$. Si l'un des niveaux est beaucoup plus stable que l'autre, la durée de vie de la cohérence est $\gamma_{ab} > \frac{\gamma_a}{2} >> \gamma_b$, et le niveau le plus stable subit, par durée de vie, un nombre de VCC beaucoup

plus élevé que n'en subissent la cohérence et l'autre niveau. La forme du signal est alors sensible aux seules collisions dans l'état le plus stable.

b) $k\Delta u_{ii} >> \gamma_{ab} + \Gamma_{ab}^{VC}$. Alors, si on désigne par Δv le changement de vitesse moyen par durée de vie du niveau le plus stable, le signal se décompose en un fond de largeur $k\Delta v$, dû aux atomes qui ont subi des collisions élastiques dans l'état a ou b , et une structure étroite de largeur comprise entre γ_{ab} et $\gamma_{ab} + \Gamma_{ab}^{VC}$, produite par les atomes qui n'ont pas subi de collision ou qui ont subi des collisions alors qu'ils se trouvaient dans une superposition cohérente des états a et b (cf. 1.31 et 3.12).

c) $\sqrt{n_{ab}}\, k\Delta u_{ab} << \gamma_{ab}$, où n_{ab} est le nombre moyen de VCC par durée de vie de la cohérence. L'effet des VCC sur les cohérences est alors négligeable (cf. Eq. 25).

Dans les paragraphes qui suivent, nous examinons successivement les expériences où l'effet des VCC sur les populations peut être décrit en termes de "collisions fortes", puis celles où l'une ou l'autre des conditions de validité de cette description est mise en défaut.

2.12 Collisions fortes. Les premières mises en évidences de l'effet des VCC sur les populations des niveaux[17,20] font état de signaux d'absorption saturée formés d'un pic étroit qui se détache sur un fond de largeur voisine de ku . L'origine de ce fond, dont l'aire croît avec la pression, est attribuée à des collisions qui, en un seul impact, ramènent l'atome percuté à une distribution de vitesse voisine de celle de l'équilibre thermique ("collisions fortes"). Selon que les atomes ont, ou n'ont pas, subi de collision forte dans un état pur a ou b , ils

contribuent au fond ou à la structure étroite. Le rapport de ces deux composantes s'écrit :

$$\left(\frac{1}{\Gamma_a^t}\,\frac{\Gamma_{aa}^{VC}}{\Gamma_a^t-\Gamma_{aa}^{VC}}+\frac{1}{\Gamma_b^t}\,\frac{\Gamma_{bb}^{VC}}{\Gamma_b^t-\Gamma_{bb}^{VC}}\right)\Bigg/\left(\frac{1}{\Gamma_a^t}+\frac{1}{\Gamma_b^t}\right)$$

où $\Gamma_i^t=\Gamma_{ii}^{VC}+\gamma_{ii}+\Gamma_i^{in}$ et où Γ_i^{in} est le taux de collisions inélastiques dans le niveau i. Des calculs numériques[21] et analytiques[15] ont montré que le modèle de collisions fortes est justifié lorsque sont réünies les conditions suivantes :

a) La masse du perturbateur est supérieure ou égale à la masse de l'atome actif.

b) La vitesse longitudinale initiale, sélectionnée par le laser saturant est très petite devant la vitesse atomique moyenne.

c) Le potentiel interatomique peut être représenté par un potentiel infiniment répulsif de type sphère dure.

2.13 Perturbateur plus léger que l'atome actif/sphère dure, faible vitesse initiale. Le changement de vitesse produit par collision avec un perturbateur léger ne suffit pas à faire perdre à l'atome actif le souvenir de sa vitesse initiale, comme c'est le cas dans le modèle de collisions fortes. Le calcul du signal d'absorption saturée doit alors faire appel au propagateur défini en 1.33 . Nous supposons que l'une des conditions $\gamma_a \ll \gamma_b$ ou $\sqrt{n_{ab}}\,k\,\Delta u_{ab} \ll \gamma_{ab}$ est vérifiée, assurant que l'effet des VCC sur les cohérences est négligeable. Les populations des niveaux au deuxième ordre de perturbation, $\rho_{ii}^{(2)}$, sont données par l'éq. 27 où, en régime stationnaire, le terme source, indépendant du temps, s'écrit :

$$S_{ii}(\vec{v}) = -\frac{2\chi^2}{\gamma_{ab}} \frac{\gamma_{ab}^2}{(\Delta_{ab} + kv_z)^2 + \gamma_{ab}^2} N_{ij}^{(0)}(\vec{v}) \qquad (35)$$

où $\chi = \frac{E\mu}{2\hbar}$ et $N_{ij}^{(0)}(\vec{v}) = \rho_{ii}^{(0)}(\vec{v}) - \rho_{jj}^{(0)}(\vec{v})$. Dans l'équation (27) seul le propagateur est fonction de t . On effectue directement l'intégration sur t en définissant un propagateur indépendant du temps :

$$\tilde{G}_{ii}(\vec{v}',\vec{v}) = \int_0^\infty G_{ii}(\vec{v}',\vec{v},t)\, dt \qquad (36)$$

qui, à l'aide de l'Eq. 32, s'écrit :

$$\tilde{G}_{ii}(\vec{v}',\vec{v}) = \frac{1}{\gamma_{ii} + \Gamma_{ii}^{VC}} \delta(\vec{v}'-\vec{v}) + \sum_n \frac{1}{(\gamma_{ii} + \Gamma_{ii}^{VC})^n} W_{ii}^{(n)}(\vec{v}',\vec{v}) \ . \qquad (37)$$

Le signal d'absorption saturée se déduit des formules standards et au 3ème ordre de perturbation, la composante non-linéaire du coefficient d'absorption s'écrit, dans le cas des faisceaux de sens contraires :

$$\alpha^{(3)}(\Delta_{ab} + \Delta'_{ab}) = \frac{8\pi}{\hbar} \mu_{ab}^2 k \int \frac{2\gamma_{ab}}{(\Delta'_{ab} - k'v_z)^2 + \gamma_{ab}^2} (\rho_{aa}^{(2)}(\vec{v}) - \rho_{bb}^{(2)}(\vec{v}))\, d\vec{v} \ . \qquad (38)$$

Dans l'hypothèse d'un potentiel de sphère dure, on dispose d'une expression analytique du noyau de collision[15] . On préfère cependant utiliser un noyau de Keilson et Storer plus facile à manipuler, dont on fixe le paramètre α (cf. 1.33) de façon à obtenir le même changement de vitesse moyen qu'avec le noyau analytique correspondant (Article 1). Nous avons vérifié que le remplacement du noyau analytique de sphère dure par un noyau de Keilson et Storer se justifie par l'effacement de l'écart entre les deux descriptions, dans les termes successifs de $\tilde{G}(\vec{v}',\vec{v})$ au-delà des deux ou trois premiers termes (Article 1).

Lorsque $k\,\Delta u >> \gamma_{ab}$, se produit la décomposition du signal en un

fond large et une structure étroite, déjà rencontrée dans le cas des collisions fortes. Lorsque $k\,\Delta u \gtrsim \gamma_{ab}$, on n'observe pas une telle séparation. La largeur à mi-hauteur du signal d'absorption saturée est de l'ordre de $\gamma_{ab} + k\,\Delta v$ où Δv est défini en 2.11.b . En fonction de la pression de gaz étranger, γ_{ab} croît linéairement sous l'effet des collisions déphasantes tandis que $k\,\Delta v$ ne peut croître au-delà de ku . Au total la largeur à mi-hauteur croît non-linéairement en fonction de la pression. Par ailleurs la forme du signal est différente de celle du profil de Lorentz obtenu en l'absence de VCC.

L'observation de l'effet des VCC sur les populations des niveaux a été faite par absorption saturée sur la raie $\lambda = 557$ nm du Kr^{22} et sur la raie $\lambda = 3.51\ \mu$ du Xe (Article 1) avec des atomes perturbateurs (He, Ar) plus légers que les atomes actifs. La condition $\gamma_a \gg \gamma_b$ étant vérifiée, l'action des VCC sur la population d'un seul niveau était accessible. On a comparé les profils expérimentaux aux profils calculés selon le schéma indiqué ci-dessus, la section efficace élastique était prise égale à la section efficace de la théorie cinétique des gaz, dans l'état fondamental. Le bon accord obtenu entre calcul et expérience a montré la validité des approximations et hypothèses.

2.14 Vitesse initiale supérieure à la vitesse moyenne/sphère dure, perturbateur lourd. Le noyau de collisions de sphère dure diffère sensiblement du noyau de Keilson et Storer lorsque, le perturbateur étant beaucoup plus lourd que l'atome actif, la vitesse initiale sélectionnée par le laser saturant est supérieure à la vitesse atomique moyenne[23] . Une différence entre les deux descriptions peut alors être observée dans une région de pression assez basse pour que la propagateur $\tilde{G}(\vec{v}', \vec{v})$ se

réduise, avec une bonne approximation, à ses deux premiers termes. Récemment[23] cette situation a été étudiée expérimentalement dans un système à trois niveaux du sodium, en présence de différents gaz rares, par une technique de double résonance optique. Dérivée de l'absorption saturée, la double résonance optique s'en distingue par la mise en jeu de deux transitions distinctes, reliées par un niveau commun, pour saturer et sonder. Il est ainsi possible de suivre la relaxation d'un seul niveau - le niveau commun - au lieu de la combinaison de celles des deux niveaux, observée en absorption saturée. L'effet des VCC sur des atomes de sodium préparés dans le niveau $3\,^2P_{1/2}$ avec une vitesse longitudinale $v_z \simeq 1.6$ u a été mesuré et comparé aux prévisions théoriques établies, soit avec un noyau de sphère dure, soit avec le noyau de Keilson et Storer. Alors que les deux descriptions se sont révélées équivalentes lorsque le gaz perturbateur était le néon ou l'hélium, un léger avantage a été reconnu au noyau de sphère dure pour décrire les collisions avec le krypton $(m_{Kr}/m_{Na} \sim 4)$.

2.15 <u>"Collisions faibles"/ perturbateur lourd, faible vitesse initiale</u>. Dans un gaz formé d'atomes de masses voisines, le signal d'absorption saturée se décompose en un fond large, dû aux collisions fortes et une structure étroite. La structure étroite, de forme quasi-Lorentzienne[20] ne peut cependant être identifiée au signal d'absorption saturée en l'absence de VCC car sa largeur est en général supérieure à la largeur homogène et varie non-linéairement avec la pression. Des collisions à grands paramètres d'impact, au-delà de la région de sphère dure, peuvent, en produisant de faibles changements de vitesse, être à l'origine d'une telle non-linéarité. Cette interprétation a été confirmée, dans le cas

où $\gamma_a >> \gamma_b$, par la comparaison entre profils enregistrés et profils calculés à l'aide d'un noyau phénoménologique de Keilson et Storer qui décrit l'effet des collisions faibles sur la population du niveau b [24]. Comme nous l'avons déjà noté (§.1.2.), les collisions à grands paramètres d'impact peuvent produire un effet de changement de vitesse sur les cohérences aussi. Lorsque les conditions $\gamma_a >> \gamma_b$ ou $k\,\Delta u >> \gamma_{ab} + \Delta_{ab}^{VC}$ indiquées plus haut ne sont pas satisfaites, il est difficile de distinguer l'effet des VCC sur les populations de celui qui affecte les cohérences. Nous y reviendrons dans le §.3.1.

2.2 Echos de photons en onde stationnaire.

2.21 Principe de la formation des échos. Il est bon de rappeler le principe de la technique d'échos de photon optique en onde progressive, dont dérivent de nombreuses expériences en régime transitoire. D'abord étudiée dans le rubis[25] , cette technique a été appliquée aux gaz[26], auxquels nous limitons notre propos.

L'échantillon gazeux est considéré comme une assemblée de systèmes à deux niveaux a et b . Une impulsion laser, très brève par rapport à γ_{ab}^{-1} , crée à l'instant t_0 une densité de cohérence optique $\rho_{ab}(z,\vec{v},t_0)$, modulée spatialement (Fig. 1(a)) :

$$\rho_{ab}(z,\vec{v},t_0) = \tilde{\rho}_{ab}(\vec{v},t_0)\, e^{ikz - i\omega_{ab}t_0} \quad . \tag{39}$$

En l'absence de collisions cette cohérence évolue librement. Les atomes qui atteignent le point z au temps t se trouvaient à l'instant t_0 au point $z_0 = z - v_z(t-t_0)$. La densité de cohérence en (t,z) est donc :

$$\rho_{ab}(z,\vec{v},t) = \tilde{\rho}_{ab}(\vec{v},t_0)\, e^{ikz - ikv_z(t-t_0) - i\omega_{ab}t - \gamma_{ab}(t-t_0)} \quad . \qquad (40)$$

Soit ω_L la largeur spectrale de l'impulsion. Le domaine de vitesse excité par le laser est de l'ordre de $\tilde{u} = \inf(u,\omega_L/k)$. Le gaz émet après l'impulsion un rayonnement de précession libre[26] qui s'éteint au bout d'un temps de l'ordre de $(k\tilde{u})^{-1}$. A un instant t_1 tel que $t_1 - t_0 = t_{10} > (k\tilde{u})^{-1}$, une seconde impulsion laser éclaire l'échantillon. Elle engendre à partir de ρ_{ab} une composante de cohérence, de phase spatiale inversée :

$$\rho_{ab}(z,\vec{v},t_1) = \tilde{\rho}_{ab}(\vec{v},t_0)\, e^{-ikz - ikv_z\, t_{10} - i\omega_{ab}t - \gamma_{ab}\, t_{10}} \quad . \qquad (41)$$

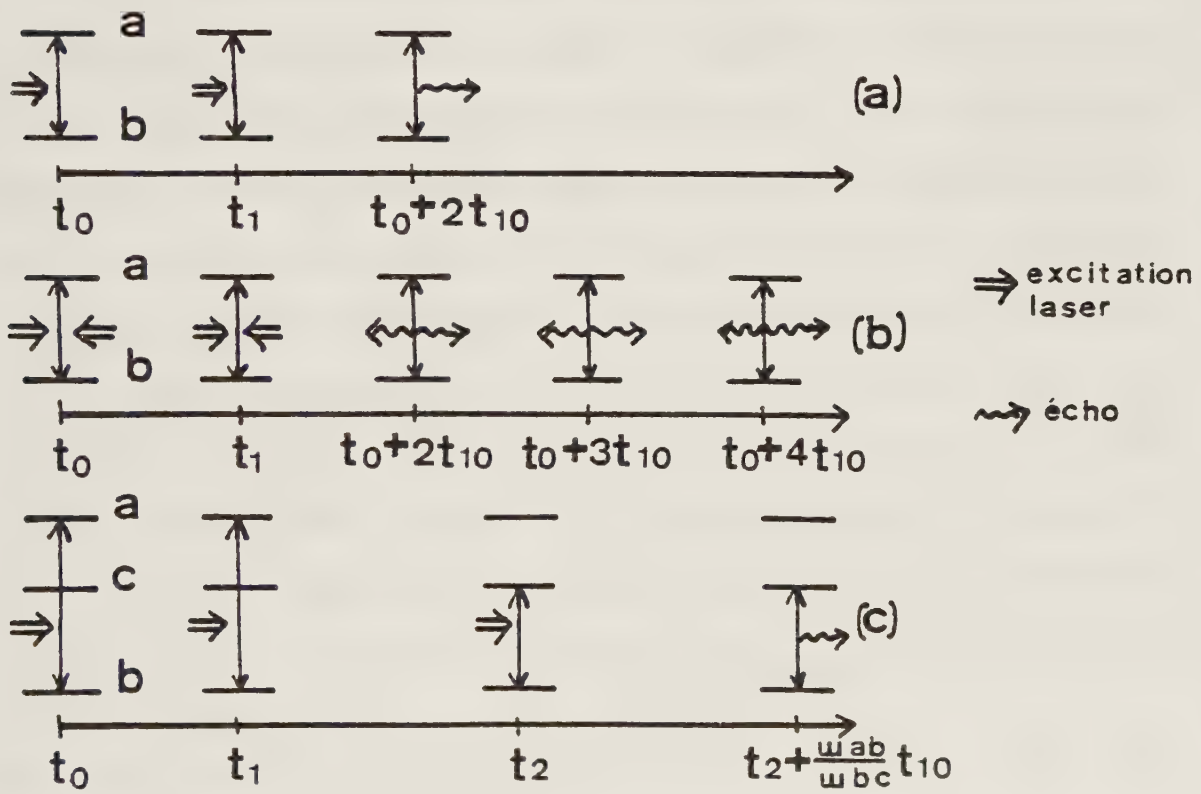


Fig. 1 : (a) Echo de photon. (b) Echo en onde stationnaire. (c) Echo stimulé.

Ensuite, les dipoles évoluent librement tandis que le rayonnement de précession libre disparaît au bout du temps $(k\tilde{u})^{-1}$ en raison de l'interférence entre les classes de vitesse. A l'instant t on a donc :

$$\rho_{ab}(z,\vec{v},t) = \tilde{\rho}_{ab}(\vec{v},t_0)\, e^{-\gamma_{ab}(t-t_0) - i\omega_{ab}t - ikz + ikv_z(t-t_0-2t_{10})} \quad . \qquad (42)$$

Le déphasage entre classes de vitesse qui a provoqué l'extinction du rayonnement de précession libre s'annule au temps $t = 2t_{10} + t_0$. Un signal est donc émis par le gaz à cet instant : c'est l'écho de photon. Dans ce processus l'efficacité de l'excitation laser est optima si l'aire $\int\chi(t)dt$ de la première impulsion vaut $\pi/2$ et celle de la deuxième vaut π .

2.22 Echos en ondes stationnaires. Nous avons analysé l'extension du mécanisme d'écho de photon au cas d'une excitation en onde stationnaire (Article 2) et montré que s'offre alors une nouvelle possibilité d'investigation de l'effet des VCC sur les populations de niveaux. Une impulsion d'onde stationnaire à l'instant t_0 crée dans les populations des niveaux et les cohérences optiques, des harmoniques de phase nkz (Fig. 1(b)). Dans les populations et les cohérences seules les harmoniques d'ordre respectivement pair et impair sont excitées. Après l'impulsion les atomes évoluent librement. Ceux qui atteignent le point z à l'instant t se trouvaient en t_0 au point $z_0 = z - v_z(t-t_0)$. La composante d'ordre m de leur phase spatiale est donc :

$$\varphi_m(v_z,z,t) = mkz_0 = mkz - mkv_z(t-t_0) \quad . \qquad (43)$$

Une seconde impulsion d'onde stationnaire couple à l'instant t les composantes entre elles, de sorte que, pour $t > t_1$, à la composante d'ordre m contribuent des termes dont la phase est :

$$\varphi_m^n(v_z,z,t) = \varphi_n(v_z,z,t) + (m-n)\ kz_1$$

où $z_1 = z - v_z(t-t_1)$.

Soit : $\varphi_m^n(v_z,z,t) = mkz - kv_z(m(t-t_1) + nt_{10})$. (44)

Le déphasage entre classes de vitesse détruit par interférence le rayonnement de précession libre sauf à l'instant t tel que $n(t-t_1) + nt_{10} = 0$. Par ailleurs, à condition que la dimension de l'échantillon soit grande devant la longueur d'onde, la superposition des contributions des différents points de l'espace s'annule pour $n \neq \pm 1$. Finalement des échos successifs apparaissent aux instants $t = nt_{10} + t_1$. L'évolution des populations entre t_0 et t_1 , puis de la cohérence optique entre t_1 et nt_{10} se reflète dans les échos d'ordre pair, tandis que les échos d'ordre impair sont soumis à l'évolution de la cohérence seule entre t_0 et $t_1 + nT$. Dans l'hypothèse où la largeur spatiale de l'impulsion laser est suffisante pour exciter toutes les classes de vitesse, la relaxation de l'harmonique d'ordre n des populations peut être représentée par l'équation 21 où on remplace k par nk :

$$\rho_{ii}^{(n)}(v_z,t_1) = \rho_{ii}^{(n)}(v_z,t_0)\ \exp - \gamma_{ii}\ t_{10} + V_{ii}(t_{10},nk) \quad . \tag{45}$$

La décroissance temporelle de l'écho de photon résulte aussi de la relaxation de la cohérence entre t et $nt_{10} + t_1$. On peut la déterminer à l'aide des échos d'ordre impair (cf. 3.4) puis, par soustraction, extraire l'effet de relaxation des populations seules.

2.3 Echos de photons stimulés.

Dans une autre variante de la technique d'écho de photon, l'aire de la seconde impulsion laser (il s'agit d'ondes progressives) est fixée à $\pi/2$. Il s'ensuit au temps t_1 l'apparition d'éléments diagonaux dans la matrice densité atomique[27] . Si on suppose qu'à l'équilibre thermique tous les atomes sont dans l'état fondamental b dont la densité d'équilibre est $n_b(\vec{v})$ et si, d'autre part, la largeur spectrale de l'impulsion est suffisante pour exciter à la fois toutes les classes de vitesse, alors les populations des niveaux s'écrivent[27] :

$$\rho_{aa}(\vec{v},t_1) = \sin^2(kv_z\, t_{10}/2)\; n_b(\vec{v})\; e^{-\gamma_{ab} t_{10}}$$

$$\rho_{bb}(\vec{v},t_1) = \cos^2(kv_z\, t_{10}/2)\; n_b(\vec{v})\; e^{-\gamma_{ab} t_{10}} \quad . \qquad (46)$$

On note que le résultat de l'excitation laser est une perturbation dans l'espace des vitesses alors que les perturbations examinées dans le paragraphe précédent sont produites dans l'espace des positions. A un instant t_2 ultérieur quelconque, une nouvelle impulsion d'aire $\pi/2$ rétablit une cohérence atomique avec des composantes de phase $\pm ikv_z\, t_{10}$. L'évolution libre de cette cohérence conduit à l'annulation du déphasage des classes de vitesse et à l'apparition d'un écho à l'instant $t = t_2 + t_{10}$. On peut aussi appliquer l'impulsion sonde à l'instant t_2 sur une autre transition b-c . Un écho se produit alors sur cette transition à l'instant $t_e = t_2 + \frac{\omega_{ab}}{\omega_{bc}}\, t_{10}$, et cet écho provient des seuls atomes qui se trouvaient dans le niveau b entre t_1 et t_2 . En présence des VCC, l'évolution de la perturbation périodique donnée par les éq. 46 peut être

décrite par l'équation 30. Plus précisément on décompose ρ_{bb} sous la forme :

$$\rho_{bb}(\vec{v},t_1) = \frac{1-\cos kv_z\, t_{10}}{2}\, n_b(\vec{v})\, e^{-\gamma_{ab}\, t_{10}} \qquad (47)$$

et on obtient :

$$\rho_{bb}(\vec{v},t_2) = \frac{1}{2}\,(1-\cos kv_z\, t_{10}\, \exp[-\Gamma_{bb}^{VC}\, t_{21} + t_{21}\int d\Delta v\, e^{ikt_{10}\Delta v}\, W_{bb}(\Delta v)])$$

$$\times \exp-\gamma_{ab}\, t_{10} \times \exp-\gamma_{bb}\, t_{21}\, n_b(\vec{v}) \qquad . \qquad (48)$$

Seul le terme modulé dans l'espace des vitesses donne naissance à l'écho au temps t_e . Par ailleurs, si $t_{21} >> t_{10}$ on peut négliger les effets des VCC qui affectent les cohérences entre t_0 et t_1 , puis entre t_2 et t_e . La décroissance de l'écho stimulé en fonction de t_{01} et t_{21} est de la forme :

$$\exp-(\gamma_{ab}+\gamma_{bc}\frac{\omega_{ab}}{\omega_{bc}})\, t_{10} - (\gamma_{bb}+\Gamma_{bb}^{VC})\, t_{21} + t_{21}\int d\Delta v\, e^{ikt_{10}\Delta v}\, W_{bb}(\Delta v) \quad . \qquad (49)$$

Le taux de relaxation en fonction de t_{21} a été mesuré pour des collisions sodium-hélium, sodium-monoxyde de carbone, le niveau b étant le niveau fondamental du sodium $(\gamma_{bb}=0)$ [27]. Par variation de t_{10} plusieurs points de la transformée de Fourier du noyau de collision ont été obtenus. Non seulement le changement de vitesse moyen et la section efficace élastique ont été mesurés, mais encore il a été montré qu'un noyau de forme gaussienne n'était pas en accord avec les points expérimentaux. Les données ont été analysées en utilisant soit un noyau de forme lorentzienne, soit un noyau de forme exponentielle. Les changements de vitesse collisionnels ainsi déterminés sont très petits devant

la vitesse relative moyenne $(\Delta u/u \sim 4\ 10^{-3})$

Nous pouvons aller plus loin dans l'analyse des données. La diffusion à très petit angle est un phénomène quantique qui s'interprète comme une diffraction de la fonction d'onde par l'écran opaque délimité par la portée du potentiel d'interaction. En raison de ce caractère "géométrique", la diffusion à petit angle dépend assez peu des propriétés particulières du potentiel d'interaction. L'angle moyen de diffraction est de l'ordre de $\frac{1}{Kb}$ où b est la portée du potentiel. Plus précisément, l'angle moyen de diffraction peut s'exprimer en fonction de la section efficace élastique totale σ sous la forme[28] :

$$\bar{\theta}_{diff} = \left(\frac{4\pi}{\sigma K^2 c}\right)^{1/2} \qquad (50)$$

où c est une constante caractéristique de l'interaction : $c = 1, 1.08, .38$ respectivement pour un potentiel de sphère dure, en $1/r^{12}$, en $1/r^6$. La mesure simultanée de la section efficace élastique totale et de l'angle de diffusion $\bar{\theta}_{diff}$ permet de déterminer c et de distinguer l'effet de la partie attractive du potentiel de celui de la partie répulsive représentée indifféremment par un potentiel de sphère dure $(c = 1)$ ou en $1/r^{12}$ $(c = 1.08)$. Dans une expérience de spectroscopie laser on ne mesure pas directement $\bar{\theta}_{diff}$ mais le changement de vitesse longitudinale des atomes actifs, caractérisé par la demi-largeur à mi-hauteur δu du noyau de collision $W_{bb}(\Delta v)$ dans l'éq. 49. Cette quantité a été chiffrée dans le cas d'un potentiel de sphère dure[15] :

$$\delta u^{sd} = \alpha \frac{\hbar}{mu} \qquad (51)$$

où $\alpha = 1.10$, .91 ou 1.57 selon que $m_p = m$, $m_p \ll m$ ou $m_p \gg m$ et

où a est me rayon de la sphère dure, relié à la section efficace élastique totale par $\sigma = 2\pi a^2$. La région de diffusion quantique et classique contribuent à parts égales (πa^2) à la section efficace totale. On note au passage que, dans le référentiel du laboratoire, au contraire du changement de vitesse de diffusion classique, le changement de vitesse de diffusion diffractive est à peu près indépendant du rapport des masses de l'atome actif et du perturbateur. Nous avons appliqué ce modèle de sphère dure aux résultats des expériences cités ci-dessus. Les chiffres obtenus sont portés dans le tableau suivant :

perturbateur	σ mesuré	$a = (\frac{\sigma}{2\pi})^{\frac{1}{2}}$	δu	$\delta u^{s.d.} = \alpha \frac{\hbar}{ma}$	$c' = (\delta u^{s.d.}/\delta u)^2$
He	163 $\mathring{A}^2$	5.1 $\mathring{A}$	4.9 m/s	5.3 m/s	1.18
CO	420 $\mathring{A}^2$	8.2 $\mathring{A}$	4.2 m/s	4.0 m/s	.91

Tableau 1

On observe un bon accord des valeurs expérimentales de δu_{diff} avec les quantités correspondantes déduites du modèle de sphère dure. Plus précisément le paramètre $c' = (\delta u^{s.d.}/\delta u)^2$ est proche de l'unité ; or c'est une estimation correcte du paramètre c caractéristique du potentiel d'interaction dans les collisions envisagées. Il apparaît donc que la partie répulsive du potentiel joue un rôle dominant dans l'interaction.

On peut s'étonner de ce que des collisions produites par un potentiel de type sphère dure ne se manifestent que par les très petits changements de vitesse du cône de diffraction. Ces collisions s'accompagnent aussi de grands changements de vitesse, mais ceux-ci sont décrits par les

ailes du noyau de collision dont la forme loin du centre n'affecte la relaxation des échos que pour des temps t_{10} trop courts pour être atteints dans l'expérience envisagée.

2.4 Absorption saturée résolue dans le temps.

Les expériences d'absorption saturée envisagées plus haut sont essentiellement des expériences de champ faible, dans lesquelles la largeur de la perturbation laser dans l'espace des vitesses, γ_{ab}/k , est indépendante du champ. Au contraire, les expériences en régime transitoire de type écho de photon mettent en jeu des impulsions laser puissantes telles que $\chi >> \gamma_{ab}$, et les perturbations créées dans l'espace de vitesse sont très larges devant γ_{ab}/k . Une situation hybride d'absorption saturée en régime transitoire et champ faible a été étudiée[29,30]. Une impulsion laser de durée τ_L crée au temps t_0 une perturbation de largeur γ_{ab}/k dans l'espace des vitesses. Ceci requiert que $\tau_L \gtrsim \gamma_{ab}^{-1}$. L'évolution de la perturbation est sondée par absorption à un temps t_1 tel que $t_{01} >> \tau_L$. Ces conditions sont simultanément satisfaites dans des systèmes où

$$\gamma_a^{-1} \gtrsim t_{01} >> \tau_L \gtrsim \gamma_b^{-1} \quad . \tag{52}$$

Des taux de relaxation compatibles avec un modèle de collisions fortes[30] ou de collisions faibles[29] ont été observés dans des expériences où l'absorption était mesurée en un point du profil. Une nouvelle expérience est en cours[31] dans laquelle le profil d'absorption tout entier est exploré, ce qui devrait permettre une meilleure connaissance du noyau de collision.

3. RELAXATION ELASTIQUE DES COHERENCES.

3.1 Absorption saturée.

La modification du signal d'absorption saturée par les VCC résulte d'un effet sur les populations des niveaux, combiné à un effet sur les cohérences optiques. D'après la discussion du §.2.1, il est nécessaire pour que l'effet des VCC sur les cohérences soit observable que les deux niveaux couplés par la transition aient des durées de vie voisines. Cette condition réalisée, le signal d'absorption saturée est la somme de deux termes[32] :

- celui produit par les atomes qui, n'ayant pas subi de collision dans l'état a ou b , ont peut être été heurtés dans un état de superposition de a et b ;

- celui produit par les atomes qui ont subi des collisions dans l'état a ou b ainsi que, peut-être, dans un état superposition de a et b . Le rapport des aires des deux composantes est indépendant de toute hypothèse sur l'importance du changement de vitesse ainsi que sur le taux de VCC agissant sur les cohérences. Il vaut :

$$\left(\frac{1}{\Gamma_a^t} \times \frac{\Gamma_{aa}^{VC}}{\Gamma_a^t - \Gamma_{aa}^{VC}} + \frac{1}{\Gamma_b^t} \times \frac{\Gamma_{bb}^{VC}}{\Gamma_b^t - \Gamma_{bb}^{VC}} \right) \Bigg/ \frac{1}{\Gamma_a^t} + \frac{1}{\Gamma_b^t} \qquad (53)$$

où $\Gamma_i^t = \gamma_{ii} + \Gamma_{ii}^{in} + \Gamma_{ii}^{VC}$.

Nous examinons en détail ces deux termes.

3.11 Terme de collision sur les cohérences seules. On suppose vérifiée la condition : $(\Gamma_{ab}^{VC} / \gamma_{ab})\Delta u_{ij}^2 << u^2$ et on suppose aussi que $\gamma_{ab} + \Gamma_{ab}^{VC} << ku$. On utilise alors le propagateur calculé en 1.31 (Eq.19). L'expression de la cohérence au premier ordre des perturbations $\tilde{\rho}_{ab}^{(1)}(v_z,t)$, obtenue à l'aide de (10) avec le terme source $S_{ab}^{(1)}(\vec{v},t) = i\,\chi\, N_{ab}(\vec{v})\, e^{ikz - i\omega t}$, est :

$$\tilde{\rho}_{ab}^{(1)}(v_z,t) = i\,\chi\, N_{ab}(v_z)\, e^{-i\Delta_{ab}t} \int_0^\infty d\tau\, \exp\left\{ i(kv_z + \Delta_{ab})\,\tau - \gamma_{ab}\tau + V_{ab}(\tau,k) \right\} . \tag{54}$$

A l'ordre suivant de perturbation :

$$\rho_{aa}^{(2)}(v_z) - \rho_{bb}^{(2)}(v_z) = i\,\chi\, (\rho_{ba}^{(1)}\, e^{-i\omega t + ikz} - \rho_{ab}^{(1)}\, e^{+i\omega t - ikz}) \left(\frac{1}{\gamma_{aa}} + \frac{1}{\gamma_{bb}}\right) . \tag{55}$$

Au 3ème ordre de perturbation, l'équation (10) est appliquée à nouveau pour obtenir $\tilde{\rho}_{ab}^{(3)}(v_z,t)$, avec le terme source :

$$S_{ab}^{(3)}(v,t) = i\,\chi'\, N_{ab}^{(2)}(v_z)\, e^{-ik'z - i\omega' t}$$

où χ' , k' , ω' sont respectivement la fréquence de Rabi, le module du vecteur d'onde et la fréquence du champ sonde qui se propage en sens contraire du champ saturant. Finalement au 3ème ordre de perturbation, la contribution au coefficient d'absorption des atomes qui n'ont pas subi de collision dans un état pur est :

$$\alpha^{(3)}(\Delta_{ab} + \Delta'_{ab}) = 8\pi^2 E^2 \hbar^{-3} \mu_{ab}^4 N_{ab}^{(0)} \left(\frac{\Delta_{ab}}{k}\right) \left[\int_0^\infty d\tau \left\{ \exp(-2\gamma_{ab}\tau + \right.\right.$$

$$\left.\left. + i(\Delta_{ab} + \Delta'_{ab})\tau + 2\, V_{ab}(\tau,k)) \right\} + \text{c.c.} \right] \left(\frac{1}{\gamma_{aa}} + \frac{1}{\gamma_{bb}}\right) . \tag{56}$$

La largeur du profil d'absorption saturée est voisine de Γ_c , valeur

de τ^{-1} pour laquelle la partie réelle de l'exposant dans l'exponentielle est unité. Selon l'importance relative de $k\Delta u_{ab}$ et Γ_c deux situations extrêmes peuvent être envisagées.

a) $\Gamma_c << k\Delta u_{ab}$. Dans cette limite la fonction sinus dans (22) varie rapidement dans le domaine de τ qui contribue à l'intégrale et on peut la négliger, ce qui conduit à une exponentielle de la forme :

$$\exp - 2(\gamma_{ab} + \Gamma_{ab}^{VC})\tau - i(\Delta_{ab} + \Delta'_{ab})\tau \quad . \tag{57}$$

Le profil d'absorption saturée est un profil de Lorentz de $\frac{1}{2}$ largeur $\Gamma_c = 2(\gamma_{ab} + \Gamma_{ab}^{VC})$..

b) $\Gamma_c >> k\Delta u_{ab}$. La fonction sinus dans (22) peut se développer en série et le premier terme non nul conduit à une exponentielle de la forme :

$$\exp - i(\Delta_{ab} + \Delta'_{ab})\tau - 2\,\gamma_{ab}\tau - \frac{\Gamma_{ab}^{VC}}{3}\tau(k\Delta u_{ab}\tau)^2 \quad . \tag{58}$$

La présence d'un terme cubique en τ indique que les VCC peuvent donner au profil une forme non lorentzienne. Le temps de cohérence γ_c^{-1} est solution de l'équation :

$$2\gamma_{ab}/\Gamma_c + \frac{1}{3}\Gamma_{ab}^{VC}(k\Delta u_{ab})^2/\Gamma_c^3 = 1 \quad . \tag{59}$$

Les valeurs relatives de $k\Delta u_{ab}$, γ_{ab} , Γ_{ab}^{VC} déterminent l'effet résultant des VCC. Par exemple, si $\Gamma_{ab}^{VC}(k\Delta u_{ab})^2 << \gamma_{ab}^3$, les VCC n'altèrent pas de façon significative les cohérences optiques durant leur temps de vie : $\Gamma_c^{-1} \sim \frac{1}{2}\gamma_{ab}^{-1}$. Au contraire, si $\Gamma_{ab}^{VC}(k\Delta u_{ab})^2 >> \gamma_{ab}^3$, ce sont les VCC qui déterminent effectivement le temps de cohérence $\Gamma_c^{-1} \sim [\Gamma_{ab}^{VC}(k\Delta u_{ab})^2]^{-1/3}$. Dans ce cas le grand nombre de VCC change la forme du profil.

Quand aucune de ces limites n'est réalisée, on doit revenir à l'équation (36). Un calcul numérique[32] examine ce problème pour quelques valeurs de $n_{ab} = \Gamma^{VC}_{ab} / \gamma_{ab}$, lorsque $\gamma_{ab} / \sqrt{n_{ab}}$ varie de 0 à ∞ (Fig. 2).

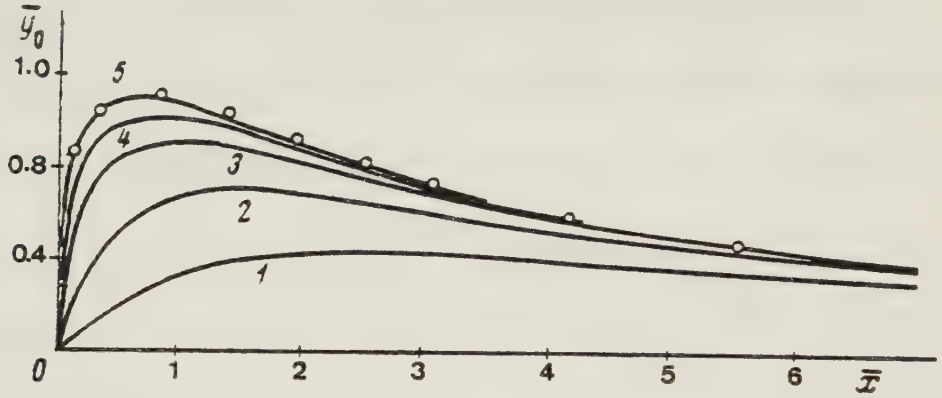


Fig. 2 : Variation de la demi-largeur δ_0 de profil décrit par l'Eq. 56 en fonction de $\bar{x} = \gamma_{ab} / \sqrt{n_{ab}}\, k\, \Delta u_{ab}$. La variable portée en ordonnée est $\bar{y} = (\delta_0 - 2\gamma_{ab}) / \sqrt{n_{ab}}\, k\, \Delta u_{ab}$. Le calcul est réalisé dans le cas d'un noyau de collision exponentiel. Courbes 1 : $n_{ab} = .25$, 2 : $n_{ab} = 1$, 3 : $n_{ab} = 3$; 4 : $n_{ab} = 9$; courbe 5 : on a remplacé dans l'Eq. 56, $V_{ab}(\tau, k)$ par son développement (Eq. 24) avec $\alpha = 0$, $\beta = 1/6$.

Il est important de noter que, quel que soit Δu_{ab} , la largeur du profil est inférieure à $2(\gamma_{ab} + \Gamma^{VC}_{ab})$.

3.12 Terme d'effet combiné des collisions sur les cohérences et les populations. Afin de préciser les conditions d'observation de l'effet combiné des VCC sur les populations et les cohérences, nous examinons seulement la situation où l'interaction collisionnelle est la même dans les deux niveaux. Il s'ensuit que :

$$\Delta u_{aa} = \Delta u_{ab} = \Delta u_{bb} = \Delta u \quad .$$

On suppose par ailleurs que le changement de vitesse moyen par durée de vie Δv * est petit par rapport à ku et on rappelle que

---

* Lorsque $n_i = \Gamma^{VC}_{ii} / \gamma_{ii} \gg 1$ ou lorsque $k\Delta u \ll \Gamma^c$, avec $\sqrt{n_i}\,\Delta u \ll u$, Δu et Δv sont reliés par : $\Delta v = \sqrt{\frac{n_i}{2}}\,\Delta u$.

$\gamma_{ab} + \Gamma_{ab}^{VC} \ll ku$. Les changements de vitesse importants sont décrits par les ailes du noyau de collision, et les atomes qui en ont subi contribuent au fond large du signal d'absorption saturée examiné en 2.1 .

Deux cas peuvent être envisagés :

a) $\Gamma^c \ll k\Delta u$. Le signal d'absorption saturée se sépare en deux composantes. Les atomes qui ont subi des collisions dans l'état a ou b forment un fond de largeur $\sim k\Delta v$ sur lequel se détache une structure de largeur Γ^c due aux atomes qui ont seulement subi des collisions dans un état de superposition de a et b . Cette séparation se réalise bien que Δu soit le même pour les populations et les cohérences. Il nous semble que cette situation a été réalisée dans une expérience sur la raie à 3.39 μ du méthane en présence d'hélium[33] . Toutefois l'analyse des résultats n'a pas encore été publiée.

b) $\Gamma^c \gtrsim k\Delta u$. Les deux composantes sont indissociables, il est impossible de séparer l'effet des VCC sur les cohérences de celui qui affecte les populations. L'effet global des VCC est alors proche de celui produit sur la composante due aux atomes qui n'ont subi de collision que dans un état superposition de a et b . La largeur du signal varie, lorsque $k\Delta u > \gamma_{ab} + \Gamma_{ab}^{VC}$, comme $\gamma_{ab} + \Gamma_{ab}^{VC}$, puis tend vers γ_{ab} lorsque $k\Delta u < \gamma_{ab}$. C'est la situation rencontrée sur la raie $\lambda = 10.6\ \mu$ de CO_2 [34]. Le changement de vitesse Δu qui a été déduit des profils observés est en bon accord avec la valeur du changement de vitesse diffractif que produit le potentiel d'interaction $CO_2 - CO_2$ dans l'état fondamental. Ce résultat indique que les populations des niveaux et la cohérence optique subissent le même changement de vitesse moyen. On en

conclut que l'interaction collisionnelle est la même dans les deux états couplés par la transition rovibrationnelle à $\lambda = 10.09\ \mu$. L'augmentation observée de γ_{ab} en fonction de la pression n'est pas due aux collisions déphasantes, elle résulte seulement de la relaxation des niveaux par les collisions inélastiques qui produisent des transitions entre sous-niveaux rotationnels et Zeeman. Une étude analogue a été réalisée dans le cas de l'iode[35] .

3.2 Transition à deux photons à résonance avec le niveau intermédiaire.

Cette technique , dérivée de l'absorption saturée , permet dans certaines conditions, d'isoler les effets des VCC sur les seules cohérences optiques. Une étude détaillée en est faite dans l'Article 3. Dans un système à 3 niveaux a, b, c tel que celui représenté Fig. 3, la perturbation que produit le champ saturant E , de fréquence ω proche de ω_{ab} , dans le dipole optique induit sur la transition bc par le champ sonde E' , résulte de trois chemins perturbatifs :

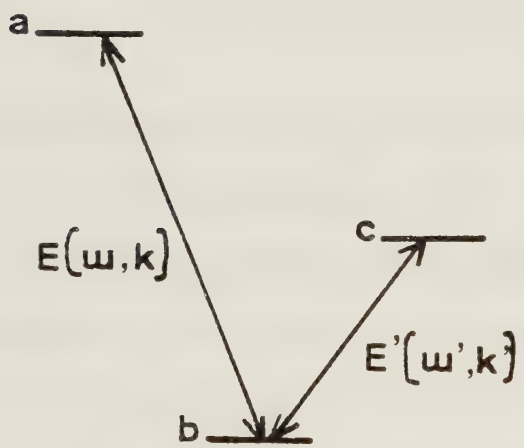


Figure 3

$$(a)\quad \begin{Bmatrix} \rho_{aa}^{(0)} \\ \rho_{bb}^{(0)} \end{Bmatrix} \xrightarrow{E} \begin{Bmatrix} \rho_{ab}^{(1)} \\ \rho_{ba}^{(1)} \end{Bmatrix} \xrightarrow{E} \begin{Bmatrix} \rho_{aa}^{(2)} \\ \rho_{bb}^{(2)} \end{Bmatrix} \xrightarrow{E'} \begin{Bmatrix} \rho_{bc}^{(3)} \\ \rho_{cb}^{(3)} \end{Bmatrix} \qquad (60)$$

$$(b)\quad \left\{\begin{matrix}\rho_{aa}^{(0)}\\ \rho_{bb}^{(0)}\end{matrix}\right\} \xrightarrow{E} \left\{\begin{matrix}\rho_{ab}^{(1)}\\ \rho_{ba}^{(1)}\end{matrix}\right\} \xrightarrow{E'} \left\{\begin{matrix}\rho_{ac}^{(2)}\\ \rho_{ca}^{(2)}\end{matrix}\right\} \xrightarrow{E} \left\{\begin{matrix}\rho_{bc}^{(3)}\\ \rho_{cb}^{(3)}\end{matrix}\right\}$$

$$(c)\quad \left\{\begin{matrix}\rho_{cc}^{(0)}\\ \rho_{bb}^{(0)}\end{matrix}\right\} \xrightarrow{E'} \left\{\begin{matrix}\rho_{cb}^{(1)}\\ \rho_{bc}^{(1)}\end{matrix}\right\} \xrightarrow{E} \left\{\begin{matrix}\rho_{ac}^{(2)}\\ \rho_{ca}^{(2)}\end{matrix}\right\} \xrightarrow{E} \left\{\begin{matrix}\rho_{bc}^{(3)}\\ \rho_{cb}^{(3)}\end{matrix}\right\} \quad .$$

Les deux premiers indiquent une perturbation de ρ_{bc} proportionnelle à $N_{ab}^{(0)}$, différence des populations à l'équilibre des niveaux a et b. Le troisième décrit une perturbation de ρ_{bc} proportionnelle à $N_{bc}^{(0)}$. Ce dernier participe au signal pourvu que $\omega_{ab} > \omega_{bc}$ et que les deux faisceaux se propagent dans le même sens (respectivement en sens contraire) dans le cas d'un schéma en V (respectivement en cascade). Ce troisième chemin se distingue de celui rencontré en absorption saturée (cf.§.2.11) par l'absence de la chaîne, d'un terme de perturbation des populations des niveaux. Seules les cohérences ρ_{bc} et ρ_{ac} apparaissent comme étapes intermédiaires dans la formation de $\rho_{bc}^{(3)}$. Ainsi lorsque $N_{ab}^{(0)} \ll N_{bc}^{(0)}$, seules les collisions qui agissent sur les cohérences modifient le signal. Nous obtenons dans l'Article 3 le coefficient d'absorption dans ce cas :

$$\alpha^{(3)} = 8\pi^2 \frac{k'}{k-k'} \hbar^{-3} \mu_{ab}^2 \mu_{bc}^2 E^2 N_{bc}^{(0)} \left(\frac{\Delta_{ab}}{k}\right) \times$$

$$\times \mathrm{Re}\left\{\int_0^\infty d\tau \exp\left((i\Omega' - \Gamma_N)\frac{k}{k-k'}\tau + \frac{k}{k-k'} V(\tau,k')\right)\right\}^2 \qquad (61)$$

où $V(\tau,k') = \dfrac{\omega_{bc}}{\omega_{ab}} V_{ac}(\tau,k') + \dfrac{\omega_{ab}-\omega_{bc}}{\omega_{ab}} V_{bc}(\tau,k')$

$$\Gamma_N = \left(1 - \frac{\omega_{bc}}{\omega_{ab}}\right)\gamma_{bc} + \frac{\omega_{bc}}{\omega_{ab}}\gamma_{ac}$$

$$\Omega = \Delta_{bc} - \frac{k'}{k}\Delta_{ab} \quad .$$

Un changement de variable transforme l'intégrale entre accolades dans (61) en * :

$$\frac{k-k'}{k} \int_0^\infty d\tau \exp[(i\,\Omega' - \Gamma_N)\tau + V(\tau, \frac{k'}{k}(k-k'))] \quad . \tag{62}$$

On retrouve une expression du même type que celle qui rend compte de l'effet des VCC sur les cohérences optiques en absorption saturée (Eq. 56). Cependant le déphasage caractéristique d'une collision, $k\Delta u$ dans le cas de l'absorption saturée, vaut ici $\frac{k'}{k}(k-k')\Delta u$. Il en résulte, lorsque k est voisin de k' , une réduction de la visibilité des changements de vitesse. On reconnaît la propriété de compensation de l'effet Doppler caractéristique des transitions à deux photons et qui, dans la situation extrême où $\frac{k'}{k}(k-k')u \ll \Gamma_N$ abolit la dépendance en v de la condition de résonance à deux photons : $\Delta - \Delta' - (k-k')v = 0$. Lorsque $\sqrt{n}\, k' \frac{(k-k')}{k} \underline{\Delta u} \ll \Gamma_N$, où $n\, \underline{\Delta u}^2 = \frac{k'}{k} \frac{\Gamma_{ac}^{VC}}{\Gamma_N} \Delta u_{ac}^2 + \frac{k-k'}{k} \frac{\Gamma_{bc}^{VC}}{\Gamma_N} \Delta u_{bc}^2$, l'effet des VCC est négligeable et le système se prête bien à l'observation des collisions déphasantes, comme nous le verrons plus loin. Au contraire, si dans le domaine de pression accessible on réalise $\sqrt{n}\, \frac{k'}{k}(k-k')\underline{\Delta u} \sim \Gamma_N$, la détection de l'effet de VCC est possible. Le

---

* Une erreur dans ce changement de variable a conduit dans l'Article 3 à une expression erronée de $\mathrm{Im}\chi_3$ dans Eq. 15. L'argument de l'exponentielle doit se lire :

$$(i\,\Omega' - \Gamma_N)\tau + \frac{k'}{k-k'} \sqrt{\pi}\, \frac{\Gamma_{13}^{VC}}{k'\tilde{u}_{13}} E_2\left((k-k')\frac{k'}{k}\frac{\tilde{u}_{13}}{2}\tau\right) + \sqrt{\pi}\, \frac{\Gamma_{23}^{VC}}{k'\tilde{u}_{23}} E_2\left((k-k')\frac{k'}{k}\frac{\tilde{u}_{23}}{2}\tau\right).$$

Par ailleurs, dans la discussion qui suit Eq. (17), on doit remplacer $k'\tilde{u}$ par : $\frac{k'}{k}|k-k'|\tilde{u}$.

signal de la transition à deux photons, à résonance avec le niveau intermédiaire, a une forme particulière (un pic central flanqué de deux ailes négatives) très sensible aux collisions qui changent la vitesse. Alors qu'en absorption saturée il faut séparer l'élargissement dû aux VCC de celui dû aux collisions déphasantes, ici le rapport de la profondeur des ailes à la hauteur du pic, insensible aux collisions déphasantes, constitue un test pour détecter les VCC.

3.3 Echos de photon.

Le processus d'écho de photon est décrit au §.2.21 . Dans l'hypothèse d'impulsions laser assez brèves pour exciter uniformément toutes les classes de vitesse, l'évolution collisionnelle du système entre t_0 et t_1 est décrite par l'équation (21) :

$$\rho_{ab}(z,\vec{v},t_1) = \tilde{\rho}_{ab}(\vec{v},t_0)\ \exp\left\{-ikv_z\ t_{10} + ikz - i\omega t_1 - \gamma_{ab}\ t_{10} + V_{ab}(t_{10},k)\right\} . \tag{63}$$

A l'instant t_1 , la phase spatiale est renversée par l'impulsion laser et, à l'instant $t = t_0 + 2t_{10}$ de l'émission de l'écho, la cohérence optique est réduite à :

$$\tilde{\rho}_{ab}(\vec{v},t_0+2t_{10}) = \tilde{\rho}_{ab}(\vec{v},t_0)[\exp -\gamma_{ab}\ t_{10} + V_{ab}(t_{10},k)]^2 \quad . \tag{64}$$

On reconnaît entre crochets le facteur de relaxation déjà rencontré dans les expressions (56), (61). Cependant, à la différence des expériences en régime stationnaire où, comme nous l'avons vu, le temps caractéristique Γ_c^{-1} d'observation de la relaxation dépend de façon complexe de γ_{ab} , Γ_{ab}^{VC} , et $k\Delta u_{ab}$, les expériences en régime transitoire sont

gouvernées par l'intervalle de temps arbitrairement choisi entre les impulsions laser. Il est donc possible de se placer dans les situations limites :

- $k\Delta u_{ab}\, t_{01} \gg 1$. Le taux de décroissance est alors $(\gamma_{ab} + \Gamma_{ab}^{VC}) \times 2$.
- $(k\Gamma u_{ab}\, t_{01})^2 \ll 1$. La décroissance de l'écho est non linéaire et suit une loi en $\exp(-2\gamma_{ab}\, t_{10} - \frac{1}{3}(k\Delta u_{ab})^2\, \Gamma_{ab}^{VC}\, t_{10}^3)$.

Ce comportement a été mis en évidence expérimentalement . Une première étude a porté sur une transition de vibration-rotation dans CH_3F [37]. Les mesures associées de γ_{ab} , Γ_{ab}^{VC} et $(k\Delta u_{ab})^2\, \Gamma_{ab}^{VC}$ ont indiqué un changement de vitesse moyen de 85cm/s. On a montré[32] que cette valeur est en bon accord avec le changement de vitesse moyen dans la région diffractive de l'interaction, tel qu'on peut le calculer à partir de la section efficace de collision élastique dans l'état fondamental. La détermination de cette section élastique est facilitée par l'existence, dans CH_3F , d'un moment dipolaire électrique permanent élevé. Comme dans le cas de CO_2 (cf. 3.12), il n'y a pas d'élargissement de raie par collisions déphasantes, mais seulement destruction des niveaux par collisions inélastiques. Ceci résulte de l'égalité des amplitudes de diffusion dans les deux niveaux de la transition.

L'étude des changements de vitesse des cohérences a été étendu aux cohérences associées à des transitions électroniques, par une mesure de $\Gamma^{VC}(k\Delta u)^2$ sur la transition $3S_{1/2} - 3P_{1/2}$ du sodium en présence d'hélium[38] . La valeur de Δu_{ab} obtenue ($\Delta u_{ab} < 2.5$ m/s) est nettement inférieure à celle mesurée dans le même mélange pour la relaxation élastique du niveau $3S_{1/2}$ ($\Delta u_{ab} \sim 10$ m/s , cf.2.3). Les expériences dans CO_2 et CH_3F rapportées plus haut établissaient au contraire que les

changements de vitesse moyens des populations et des cohérences étaient égaux. Il est vrai que l'hypothèse d'interactions identiques dans les deux niveaux de la transition, justifiée dans le cas des transitions rovibrationnelles de CO_2 et CH_3F, ne l'est plus dans le cas de la transition électronique $3S_{1/2} - 3P_{1/2}$ du sodium, ainsi que le confirment la mesure d'une section efficace de collisions déphasantes de $\sim 80 \mathring{A}^2$ [39] et la différence importante des sections efficaces élastiques mesurées dans l'état $3P_{1/2}$ ($450\mathring{A}^2$) et $3S_{1/2}$ ($\sim 150\mathring{A}^2$). L'écart important observé entre le changement de vitesse des populations et celui des cohérences confirme que, dans la région de l'interaction où les amplitudes de diffusion dans les deux états sont différentes, la cohérence est détruite de sorte que les changements de vitesse produits dans cette zone ne sont pas détectables[10].

3.4 Echos de photons en onde stationnaire.

De la même façon que les échos de photons en onde stationnaire d'ordre pair révèlent la relaxation collisionnelle des populations entre t_0 et t_1 (cf. §.2.2 et Article 2), les échos d'ordre impair révèlent celle des cohérences. L'amortissement du champ écho varie comme :

$$\exp(-\gamma_{ab}\, t_{10}(1+n) + V_{ab}(t_{10},nk) + V_{ab}(nt_{10},k)) \qquad n \text{ impair},$$

$$\exp(-\gamma_{ii}\, t_{10} - \gamma_{ab}\, nt_{10} + V_{ii}(t_{10},nk) + V_{ab}(nt_{10},k)) \qquad n \text{ pair}. \qquad (65)$$

Selon que $nkt_{10}\,\Delta u_{ij}$ est petit ou grand par rapport à l'unité, on obtient les différents régimes de relaxation envisagés au §.1.32 et que nous avons discutés en détail dans l'Article 2.

4. COLLISIONS DEPHASANTES EN SPECTROSCOPIE NON LINEAIRE.

Parmi les techniques évoquées dans les deux chapitres précédents, seule la méthode de transition à deux photons permet, lorsque les fréquences des deux photons sont identiques, une élimination radicale des effets de changement de vitesse. Un processus dérivé des échos de photon - échos de Carr-Purcell - permet aussi une réduction sensible de l'effet des VCC . Par ailleurs toutes les fois que le changement de vitesse moyen par durée de vie Δv_{ij} est petit par rapport à γ_{ab}/k , les techniques d'absorption saturée ou d'écho de photon permettent une mesure correcte de l'élargissement par collisions déphasantes.

4.1 Spectroscopie à deux photons en régime stationnaire.

Les expériences de spectroscopie à deux photons mettent toutes en jeu un système à trois niveaux a , b , c reliés par les transitions optiques a-b et b-c , et deux champs laser E et E' de fréquence ω et ω' (Fig. 4). Les conditions suivantes sont satisfaites :

schéma en cascade	schéma en V ou Λ
$\omega + \omega' = \omega_{ac}$	$\omega - \omega' = \omega_{ac}$
faisceaux de sens contraire	faisceaux de même sens

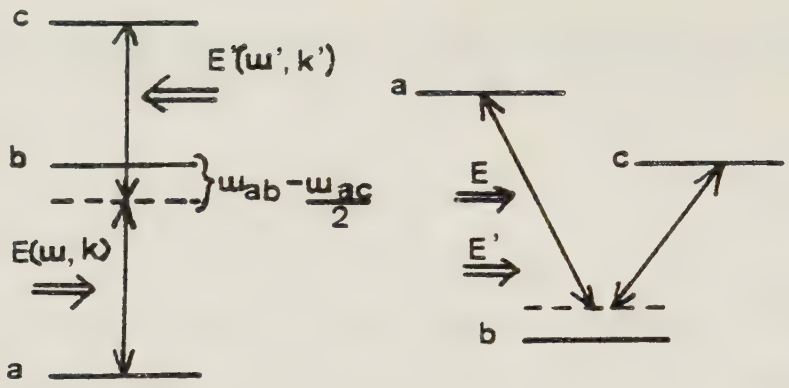


Figure 4

4.11 Transition à deux photons identiques. Une série d'expériences [40-43] a permis d'étudier la destruction par déphasage collisionnel de la cohérence optique ρ_{ac} associée à une transition à deux photons dans la situation :

- schéma de niveaux en cascade,
- $\omega = \omega'$,
- $|\omega_{ab} - \frac{\omega_{ac}}{2}| >> ku$,
- $N_{bc}^{(0)} << N_{ab}^{(0)}$.

On suit l'excitation du niveau c en observant sa relaxation par fluorescence. La transition à deux photons est décrite par le chemin perturbatif (60,b) :

$$\left\{ \begin{matrix} \rho_{aa}^{(0)} \\ \rho_{bb}^{(0)} \end{matrix} \right\} \xrightarrow{E} \left\{ \begin{matrix} \rho_{ab}^{(1)} \\ \rho_{ba}^{(1)} \end{matrix} \right\} \xrightarrow{E'} \left\{ \begin{matrix} \rho_{ac}^{(2)} \\ \rho_{ca}^{(2)} \end{matrix} \right\} \xrightarrow{E} \left\{ \begin{matrix} \rho_{bc}^{(3)} \\ \rho_{cb}^{(3)} \end{matrix} \right\} \xrightarrow{E'} \rho_{cc}^{(3)} \quad .$$

Les cohérences dont on observe la relaxation collisionnelle sont établies entre états de même parité, non couplés par une transition dipolaire électrique.

Par cette méthode on a mesuré la variation avec la pression de la largeur et du déplacement de l'excitation à deux photons des transitions du sodium 3S-5S et 3S-4D en fonction de la pression de différents gaz rares[40] . Une expérience similaire a été réalisée sur des transitions du néon[43] .

4.12 Transition à deux photons différents. Pour que la transition à deux photons soit le processus dominant d'excitation du niveau c , il faut que $|\omega_{ab} - \omega| >> ku$, mais pour que le signal soit observable, il faut que la probabilité de transition qui varie en $(\omega_{ab} - \omega)^{-2}$ soit suffisante. La difficulté de combiner ces deux exigences limite le champ d'application de la méthode. On assouplit un peu ces conditions en remarquant que, lorsque $|\omega_{ab} - \omega| >> ku$, il suffit, pour observer un signal d'excitation à deux photons sans effet Doppler, que $|k-k'|u << \gamma_{ac}$. L'élimination de l'effet des VCC est du même coup assurée. On a montré[44] que, dans cette limite, il est possible de réduire sensiblement $|\omega_{ab} - \omega|$ et d'augmenter du même coup l'intensité du signal.

4.13 Transition à deux photons à résonance avec le niveau intermédiaire. Si on rapproche encore ω de la résonance avec le niveau intermédiaire, jusqu'à $|\omega - \omega_{ab}| < ku$, se mélangent dans le signal la contribution de la transition à deux photons et celle des transitions à un photon relayées par le niveau intermédiaire b . Cependant, seule subsiste la contribution de transition à deux photons décrite par le chemin (60(c)) dans les conditions suivantes (cf. 3.2) :

- $\omega_{ab} > \omega_{bc}$,
- $N_{ab}^{(0)} << N_{bc}^{(0)}$,

Pourvu que $\sqrt{n}\,\frac{k'}{k}|k-k'|\underline{\Delta u} \ll \Gamma_N$ (cf. 3.2), les VCC ne modifient pas le signal et la mesure de la largeur du profil : $\Gamma_N = \frac{\omega_{bc}}{\omega_{ab}}\gamma_{ac}+(1-\frac{\omega_{bc}}{\omega_{ab}})\gamma_{bc}$ en fonction de la pression permet l'étude des collisions déphasantes. De la sorte on peut déterminer l'effet des collisions déphasantes sur la cohérence ρ_{ac}, qui n'est pas associée à une transition optique, soit en se plaçant dans des conditions telles que $\frac{ku}{\omega_{ab}} \ll (1-\frac{\omega_{bc}}{\omega_{ab}}) \ll 1$, soit en mesurant séparément γ_{bc} par spectroscopie linéaire par exemple. C'est ce que nous avons réalisé dans un système à 3 niveaux du xénon $5d[7/2]_3 - 6p[5/2]_2 - 5d[3/2]_2$ (Article 4). Nous avons pu nous assurer, par l'examen de la forme du signal enregistré, que, dans le système étudié, les effets des VCC étaient négligeables, et que l'élargissement du profil trouvait son origine dans les seules collisions déphasantes dont nous avons mesuré le taux.

4.2 Spectroscopie à deux photons en régime transitoire.

Une grande variété de techniques expérimentales met en jeu des transitions à deux photons en régime transitoire. Elles exploitent des propriétés d'élimination des contributions parasites de transitions à un photon à résonance ainsi que la possibilité d'utiliser des laser à bande large.

4.21 Précession libre à deux photons. Deux impulsions laser simul-

tanées E et E' de fréquence ω et ω' sont appliquées à l'instant t_0 à un système à trois niveaux de sorte que : $\omega_L > ku$, $\omega_{L'} > k'u$, dans les conditions habituelles de transition à deux photons. Une densité de cohérence $\rho_{ac}(v_z,z,t)$ se forme, de phase initiale $(k-k')z$. Cette phase évolue sous l'effet du mouvement de translation en $(k-k')z - (k-k')v(t-t_0)$. Le déphasage résultant entre les classes de vitesse éteint le rayonnement de précession libre en un temps $[(k-k')u]^{-1}$. A l'instant t_0 , si les impulsions laser sont quasi-résonnantes avec les transitions atomiques, apparaissent aussi des cohérences $\rho_{ab}(v_z,z,t)$ et $\rho_{bc}(v_z,z,t)$ qui décroissent respectivement en un temps $(ku)^{-1}$ et $(k'u)^{-1}$. Si sont satisfaites les inégalités :

$$\begin{matrix}(ku)^{-1} \\ (k'u)^{-1}\end{matrix} \ll \gamma_{ac}^{-1} \ll [(k-k')u]^{-1} \qquad (66)$$

il subsiste à l'instant $t >> (ku)^{-1}$ la seule cohérence ρ_{ac} dont la relaxation est débarrassée de tout effet de déphasage Doppler ainsi que des effets des VCC . Les expériences réalisées se distinguent par les techniques d'excitation et détection.

4.211 Commutation Stark . Le système atomique est éclairé en permanence par le laser, mais la distance entre a et c ne coïncide avec $\omega+\omega'$ (en cascade) que pendant l'impulsion de champ électrique. Elle revient ensuite à $\omega'_{ac} \neq \omega+\omega'$. L'irradiation laser se poursuit et le couplage dipolaire du champ E' et de la cohérence ρ_{ac} crée une cohérence ρ_{ab} . La précession libre de cette cohérence est à l'origine d'un rayonnement de fréquence $\omega'_{ac} - \omega'$, de direction opposée à $\vec{k}'$ et dont le battement de fréquence $\omega'_{ac} - (\omega+\omega')$ avec le champ E permet la

détection hétérodyne. Le même raisonnement vaut pour le couplage dipolaire de E avec ρ_{ac}. Par cette méthode on a pu mesurer le taux de relaxation collisionnelle dans NH_3 [45] et Na [46].

4.212 Mélange à quatre ondes. L'excitation est produite par une impulsion laser de fréquence $2\omega = \omega_{ac}$. Une impulsion sonde de fréquence ω est appliquée à l'instant t et provoque en retour une émission à cette fréquence tant que $t - t_0 < \gamma_{ac}^{-1}$. Ce processus peut être considéré comme un mélange à quatre ondes dégénéré, relayé par la cohérence ρ_{ac}. On a utilisé une expérience de mélange à 4 ondes pour mesurer l'élargissement de raie sur la transition à deux photons 3S - 4D du sodium en fonction de la pression de différents gaz rares [47].

4.213 Battement Raman cohérent [48]. Ce processus met aussi en jeu une technique de commutation Stark mais se distingue de ce qui précède par la suppression totale du déphasage Doppler entre classes de vitesse. En effet l'impulsion de champ électrique, appliquée à un système en V amène en coïncidence, entre eux et avec le champ laser, les niveaux a et c, de sorte que la cohérence ρ_{ac} a une phase spatiale $(k-k')z = 0$. Après l'impulsion les niveaux se séparent mais la cohérence ρ_{ac} conserve cette phase nulle, indépendante de z et de v.

4.22 Echo à deux photons. Nous pensons qu'on pourrait, dans les situations où la condition $(k-k')u << \gamma_{ac}$ n'est pas vérifiée, utiliser une technique d'échos à deux photons qui, par rapport à l'écho de photon, présenterait l'avantage de réduire le déphasage Doppler entre classes de vitesse et, par rapport à la précession libre à deux photons, présenterait

celui de permettre la mesure de taux de relaxation très inférieurs à $(k-k')u$. A notre connaissance, une seule expérience d'échos à deux photons a été tentée[49] et elle a porté sur un schéma en cascade avec deux faisceaux laser de même sens. Le déphasage Doppler dans ce cas $((k+k')v)$ aurait dû aggraver les effets des VCC qui n'ont cependant pas été observés.

4.3 Echos de Carr et Purcell[50].

Cette technique met en jeu une succession de n impulsions laser, la première d'aire $\pi/2$, suivie au bout d'un temps T , puis de $2T$ en $2T$, d'une série d'impulsions d'aire π [37] . L'écho est observé au temps $2nT$. En généralisant l'expression obtenue en (64) on peut écrire le facteur de relaxation de l'écho de Carr et Purcell sous la forme :

$$\left[e^{-\gamma_{ab}T + V_{ab}(T,k)}\right]^{2n} .$$

Ce facteur s'exprime en fonction de la durée totale de la relaxation $t = 2nT$ en utilisant la relation :

$$V_{ab}\left(\frac{t}{2n}, k\right) = \frac{1}{2n} V_{ab}\left(t, \frac{k}{2n}\right) .$$

Le facteur d'atténuation s'écrit alors :

$$e^{-\gamma_{ab}t + V_{ab}\left(t, \frac{k}{2n}\right)} . \qquad (67)$$

Par rapport à une expérience d'écho de photon ordinaire, le déphasage Doppler de changement de vitesse $\frac{k}{2n}\Delta u_{ab}$ est réduit dans un rapport n . Cette technique, couplée à une mesure par nutation optique de la relaxation des populations, a permis de montrer, sur une transition de rotation-vibration de CH_3F [37] l'absence de collisions déphasantes.

4.4 Echos de photons et absorption saturée.

Les techniques expérimentales que nous venons de passer en revue, bien adaptées à l'élimination de l'effet des VCC, ne sont pourtant pas les seules à donner accès aux taux de collisions déphasantes. Des expériences d'écho de photon ordinaire ou d'absorption saturée ont permis de telles mesures :

4.41 Echo de photon. Nous avons vu (cf. §.3.3) que, sous l'effet des VCC, la décroissance de l'écho de photon avec l'intervalle entre impulsions t_{10} , suit une loi en $\exp - 2\gamma_{ab}\, t_{10} - K\, t_{10}^3$ lorsque $k\Delta u_{ab}\, t_{10} < 1$ et une loi exponentielle $\exp(-2\gamma_{ab}\, t_{10} - 2\gamma_{ab}^{VC}\, t_{10})$ lorsque $k\, t_{10}\, \Delta u_{ab} >> 1$. Le changement de régime se produit pour $t_{10} \sim T_c$ tel que : $k\, T_c\, \Delta u_{ab} = 1$. L'ordre de grandeur de T_c est obtenu en se souvenant que $\Delta u_{ab} \sim$ qq m/s (cf. §.3.3). Pour s'assurer dans une expérience que l'effet des VCC est négligeable, il suffit de vérifier que dans la région $t_{10} < T_c$ la loi de décroissance de l'écho est exponentielle. Si les mesures de relaxation collisionnelle des échos sur des transitions de rotation-vibration dans SF_6 et BCl_3 [51] et des transitions électroniques de I_2 [52] restent douteuses par défaut de cette vérification, une expérience récente dans He , Ne , Ar [53] , réalisée avec des intervalles très courts entre impulsions laser, a fait la démonstration de l'absence d'effet des VCC et a permis la mesure des taux de collisions déphasantes dans ces gaz.

4.42 Absorption saturée. En absorption saturée , deux conditions doivent être vérifiées pour que soit possible une mesure directe du taux

de collisions déphasantes

a) $(\Gamma^{VC}_{ab} / \gamma_{ab})^{1/2}\, k\Delta u_{ab} \ll \gamma_{ab}$. Cette condition assure que l'effet des VCC sur les cohérences est négligeable.

b) $k\Delta v_{ii} \ll \gamma_{ab}$. Lorsque cette condition est satisfaite, l'action des VCC sur les populations de niveau ne modifie pas la largeur du signal.

La première condition est souvent vérifiée dans le cas des transitions atomiques. Par contre la seconde ne l'est pas lorsque l'un des niveaux de la transition a une grande durée de vie (typiquement $\gtrsim 1\ \mu s$) . Dans cette situation le taux de collisions déphasantes peut être mesuré par le recours au système à trois niveaux.

Considérons une transition a-b telle que $\gamma_a \ll \gamma_b$, avec $\Delta v_{aa} \gtrsim \gamma_{ab}$ et $\Delta v_{bb} \ll \gamma_{ab}$. Le signal d'absorption saturée sur cette transition est déformé par l'effet des VCC sur le niveau a . On construit alors un système à trois niveaux en accordant le laser sonde sur une transition bc , avec $\omega_{bc} > \omega_{ab}$ <u>ce qui élimine les contributions à deux photons examinées plus haut</u> (3.2, 4.13). Seule est détectée la perturbation produite par le laser saturant dans la population du niveau b (chemin perturbatif (60,a)). L'effet des VCC n'affecte donc pas le signal. Sa largeur est $\gamma_{bc} + \frac{\omega_{bc}}{\omega_{ab}} \gamma_{ab}$ et si $\frac{\omega_{ab}}{\omega_{bc}} \gamma^{ph}_{bc} \ll \gamma^{ph}_{ab}$ la mesure de γ^{ph}_{ab} est possible. Dans la deuxième partie de ce mémoire est détaillée une mesure de ce type que nous avons réalisée sur un système à trois niveaux du xénon $(7d[1/2]_0 - 6p[1/2]_1 - 5d[1/2]_0)$ (cf. Partie II, §. 3).

5. COLLISIONS INELASTIQUES.

Dans les chapitres précédents nous avons noté que le taux de dépeuplement des niveaux atomiques par collisions inélastiques n'est pas toujours négligeable devant le taux de désexcitation radiative spontanée. Des transitions induites par collisions entre des sous-niveaux de vibration-rotation affectent par exemple la durée de vie des niveaux couplés par les transitions optiques dans CO_2 et CH_3F (cf. §§.3.12b, 3.3). Cependant, dans les expériences rencontrées jusqu'ici seuls sont détectés les atomes qui n'ont subi que des collisions élastiques, l'atome atteint par un choc inélastique disparaissant du signal. Nous considérons à présent des travaux où sont détectés des atomes ayant subi une collision inélastique.

5.1 Processus inélastiques.

Deux processus ont été observés en spectroscopie laser non linéaire et sont représentés sur la Figure 5.

a) transitions induites par collisions. Un atome dans un état excité i rencontre un perturbateur dans l'état fondamental. Au cours de cette collision l'atome excité subit une transition de l'état i à l'état

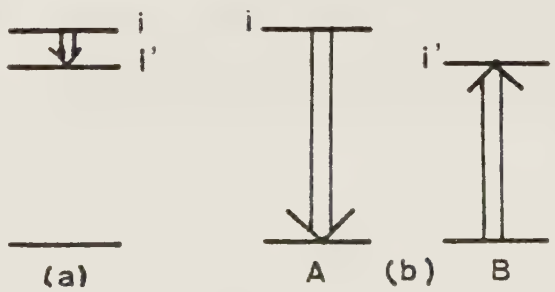


Figure 5

i' tandis que le perturbateur reste dans l'état fondamental. La conservation d'énergie est assurée par un échange avec l'énergie de translation.
b) transfert d'excitation entre atomes d'espèces différentes. Un atome d'espèce A dans un état excité i rencontre un atome d'espèce B dans l'état fondamental f' . Au cours de la collision, l'atome A passe dans l'état fondamental f en transmettant son excitation à l'atome B qui passe dans l'état i' .

Dans l'un ou l'autre cas la variation d'énergie interne $|\omega_i - \omega_{i'}|$ ne dépasse pas en général quelques cm^{-1} . Ces processus n'associent donc pas des états séparés par des distances optiques. On doit cependant noter que des transferts d'excitation entre des niveaux distants de 1000 cm^{-1} ont déjà été observés [54].

5.2 Evolution de la matrice densité.

L'excitation laser crée une perturbation dans les populations ρ_{aa} , ρ_{bb} et la cohérence ρ_{ab} associées à une transition optique a - b . Des états a' et b' existent dans le voisinage respectif de a et b auxquels ils sont couplés par les processus inélastiques définis au paragraphe précédent. Les chemins collisionnels possibles sont les suivants:

$$(a) \quad \begin{cases} \rho_{aa} \rightsquigarrow \rho_{a'a'} \\ \rho_{bb} \rightsquigarrow \rho_{b'b'} \end{cases} \tag{68}$$

$$(b) \quad \begin{cases} \rho_{aa} \rightsquigarrow \begin{cases} \rho_{a'a} \\ \rho_{aa'} \end{cases} \rightsquigarrow \rho_{a'a'} \\ \rho_{bb} \rightsquigarrow \begin{cases} \rho_{bb'} \\ \rho_{b'b} \end{cases} \rightsquigarrow \rho_{b'b'} \end{cases}$$

(c) $\rho_{ab} \rightsquigarrow \rho_{a'b'}$

(d) $\rho_{ab} \rightsquigarrow \left\{ \begin{matrix} \rho_{ab'} \\ \rho_{a'b} \end{matrix} \right\} \rightsquigarrow \rho_{a'b'}$

Dans les chemins (a) les populations sont transmises directement d'un niveau au voisin. Les chemins (b), présents seulement lors d'une transition collisionnelle interne (processus 5.1a) indiquent une transmission de populations par l'intermédiaire des cohérences "hertziennes" $\rho_{aa'}$, $\rho_{bb'}$. Les chemins (c) et (d) représentent la transmission des cohérences optiques entre deux jeux de niveaux.

Une cohérence $\rho_{i'j'}$, produite par transition collisionnelle à l'instant t_1 à partir d'une cohérence ρ_{ij} créée par excitation laser à l'instant t_0 , possède à l'instant t la phase :

$$\omega_{i'j'}(t-t') + \omega_{ij}(t_1 - t_0) = \omega_{i'j'}t - \omega_{ij}\, t_0 - (\omega_{i'j'} - \omega_{ij})\, t_1 \quad .$$

La sommation sur tous les itinéraires collisionnels entre t et t_0 annule $\rho_{i'j'}$ si $(t-t_0)(\omega_{i'j'} - \omega_{ij}) \gg 1$. Dans une expérience en régime transitoire (précession libre produite par commutation Stark) on a tenté de mettre en évidence un transfert collisionnel de cohérence optique dans le cas où $(t-t_0)(\omega_{ab} - \omega_{a'b'}) < 1$ [56]. Cet effet n'a pu être attesté avec certitude à cause d'un phénomène parasite de diffusion multiple cohérente, responsable d'une transmission radiative de cohérence entre les molécules.

5.3 Double résonance optique induite par collision.

5.31 Principe. Les études de collisions inélastiques en spectroscopie laser non-linéaire ont mis en oeuvre jusqu'ici des variantes de la méthode de double résonance optique induite par collision. Un laser pompe continu monomode est accordé à la transition a - b . Il crée une perturbation locale dans la distribution de vitesse longitudinale des éléments de matrice densité associés aux états a et b . Le laser sonde explore

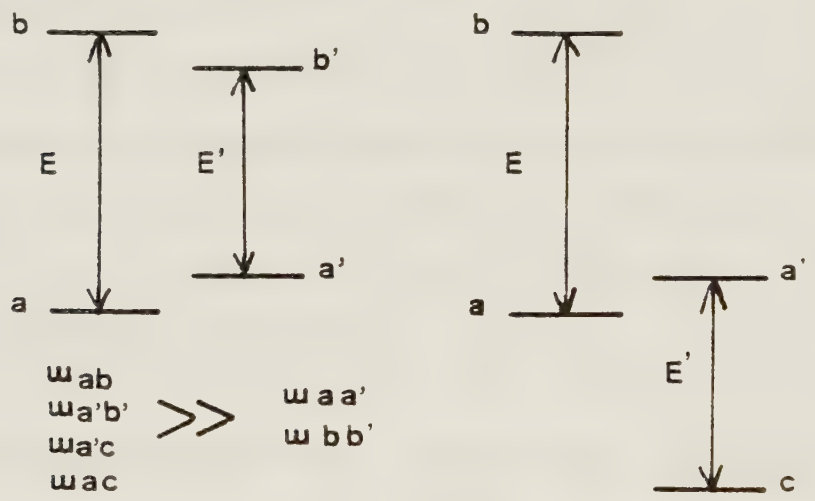


Figure 6

une transition a' - b' ou a' - c de la même espèce atomique (Figure 6) (lorsqu'on étudie les transitions internes induites par collision) ou d'une autre espèce contenue dans la cellule (dans le cas de l'étude des transferts d'excitation). Le signal observé provient de la transmission aux états a' et b' de la perturbation créée par le laser saturant dans les états a et b . Nous supposons dans la suite que le transfert de cohérence optique est négligeable.

5.32 Sélection des états. La sélection des états est obtenue, par discrimination en énergie, lorsque les états i et i' sont séparés par une distance supérieure à γ_{ab}, ou bien par polarisation de la lumière lorsque les états i et i' sont des sous-niveaux Zeeman (cf. 2ème Partie). Dans le premier cas le déphasage des cohérences, dont nous avons établi la condition en 5.2, abolit le chemin inélastique (68 b).

5.33 Signal de double résonance optique induit par collision. En l'absence de changement de vitesse au cours du processus inélastique le signal de double résonance optique induit par collision a la forme habituelle du signal du système à trois niveaux, dépouillé des contributions de transitions à deux photons. Pour une valeur fixe du désaccord de fréquence Δ_{ab} du laser saturant et en fonction de celui du laser sonde $\Delta_{a'b'}$, c'est un profil de Lorentz de demi-largeur $\gamma_{a'b'} + \frac{\omega_{a'b'}}{\omega_{ab}} \gamma_{ab}$. Son intensité dépend des taux de transition ou de transfert $\Gamma_{a \to a'}$, $\Gamma_{b \to b'}$. Au 1er ordre en $\Gamma_{a \to a'}$ et $\Gamma_{b \to b'}$, l'aire du coefficient d'absorption non linéaire du faisceau sonde, obtenue par intégration sur le désaccord de fréquence $\Delta_{a'b'}$ s'écrit :

$$\int \alpha^{(3)}(\Delta_{a'b'}) d\Delta_{a'b'} = 8\pi^3 \hbar^{-3} E^2 \frac{k'}{k} \mu_{ab}^2 \mu_{a'b'}^2 N_{ab}\left(\frac{\Delta_{ab}}{k}\right) \left(\frac{\Gamma_{a \to a'}}{\gamma_{a'} \gamma_a} + \frac{\Gamma_{b \to b'}}{\gamma_b \gamma_{b'}}\right) \tag{69}$$

La mesure de l'aire du signal permet donc de déterminer le taux de transition ou de transfert.

Si le transfert ou la transition s'accompagne d'un changement de vitesse, la largeur du signal est supérieure à $\gamma_{a'b'} + \frac{\omega_{a'b'}}{\omega_{ab}} \gamma_{ab}$.

Pour décrire la relaxation dans l'espace de vitesse on dispose, dans le

cas des collisions inélastiques, d'une équation analogue à l'éq. (1) [10]. Son domaine de validité* s'étend aux collisions quasi-élastiques et quasi-résonnantes, c'est-à-dire telles que la séparation $\omega_{ii'}$ est très inférieure à l'énergie thermique. En s'appuyant sur ce calcul, on peut déduire de la largeur du profil le changement de vitesse moyen qui accompagne le processus inélastique considéré.

5.34 Expériences. La transition collisionnelle entre états du doublet d'inversion de NH_3 a permis la première mise en évidence de double résonance optique induite par collision [57]. Puis on a observé par cette méthode des transitions entre sous-niveaux Zeeman de CH_3F, dont la dégénérescence avait été levée par effet Stark [58]. Dans CH_3F le basculement du moment cinétique interne est dû à l'interaction à grande distance des moments électriques dipolaires permanents ($\mu \sim 1.9$ D). Par examen des profils on a estimé le changement de vitesse collisionnel à moins de 2.10^{-3} u. La section efficace de transition mesurée (100 Å) était une moyenne sur plusieurs transitions $\Delta M = \pm 1$ entre différents sous-niveaux Zeeman. Le changement de vitesse a été observé lors de transitions collisionnelles entre sous-niveaux rotationnels de CO_2 [59], en présence de différents perturbateurs. On a observé que cette quantité

---

* Les théories existantes s'appliquent aux processus inélastiques de transitions internes ou de transferts entre atomes d'espèces différentes. L'extension aux transferts entre atomes identiques exigerait l'utilisation de fonctions d'onde symétrisées à deux particules pour tenir compte de l'indiscernabilité des processus de transfert d'excitation $i,f \rightarrow f,i'$ et de transition interne $i,f \rightarrow i',f$.

dépendait fortement du perturbateur, variant de 16 m/s dans les collisions $CO_2 - CH_3F$ à 72 m/s dans le référentiel du laboratoire pour les collisions $CO_2 - H_2$, ce qui représente dans le référentiel du centre de masse un changement de vitesse de l'ordre de la vitesse relative moyenne. Récemment, on a observé dans le sodium[23] un signal de dou ble résonance optique produit par transition entre sous-niveaux de structure fine. La forme du signal n'a pas révélé de changement de vitesse appréciable.

Par la méthode de double résonance optique on a pu mesurer également le taux de transfert de métastabilité entre isotopes différents du krypton[60] et le changement de vitesse produit dans un transfert d'excitation entre xénon et krypton[61].

Le schéma de double résonance optique induit par collision vaut également pour les études de collisions dépolarisantes en spectroscopie de saturation[62-64]. Le processus inélastique considéré ici est la transition collisionnelle entre sous-niveaux Zeeman de niveaux dégénérés. Comme indique en 5.32, la sélection des états atomiques est obtenue par le choix de la polarisation des faisceaux laser. Les états sélectionnés par des faisceaux de polarisations croisées ne sont pas en général orthogonaux. Aussi la discrimination d'états par polarisation est-elle, en général, incomplète mais elle suffit à produire une différence entre les signaux obtenus pour des polarisations parallèle et croisée des faisceaux sonde et saturant. De l'évolution de cette différence en fonction de la pression de gaz perturbateur, on a pu tirer des informations sur le changement de vitesse moyen dans les transitions entre sous-niveaux Zeeman du niveau $2p_4$ de Ne dans des collisions $Ne^* - Ne$ et $Ne^* - He$ [62-64].

Cependant, parce que la discrimination des états est incomplète, il est difficile de distinguer dans le signal les contributions des atomes qui

- n'ont pas subi de collision,
- ont subi des collisions élastiques sans transition entre sous-niveaux Zeeman,
- ont subi des transitions collisionnelles entre sous-niveaux Zeeman.

Dans la 2ème partie de ce mémoire, nous présentons une expérience où une discrimination complète des sous-niveaux Zeeman a permis de se placer dans les conditions définies en 5.31 et d'obtenir un signal dû aux seuls atomes ayant subi des collisions dépolarisantes dans un niveau dégénéré. Nous n'avons encore publié que les premiers résultats de cette étude (Article 5).

PARTIE II

PARTIE II

1. PRINCIPE DE L'EXPERIENCE.

Dans le présent chapitre est exposé le principe de l'étude des transitions collisionnelles entre sous-niveaux Zeeman d'un niveau dégénéré par la méthode de double résonance optique induite par collisions décrite dans le §.5.31 de la première partie de ce mémoire.

1.1 Sélection des sous-niveaux Zeeman par polarisation.

On considère un système à 3 niveaux a - b - c . La transition a - b est excitée par le laser saturant et la transition b - c est sondée par un autre faisceau laser superposé au premier. Les niveaux sont susceptibles de posséder une structure Zeeman dégénérée. Pour observer les transitions entre sous-niveaux Zeeman du niveau commun b , il faut, selon le schéma de principe du §.5.31 de la Partie I, sonder des sous-niveaux distincts de ceux qui ont été excités. Cette condition de discrimination totale limite le choix du système atomique à deux possibilités seulement, caractérisées par le moment cinétique des niveaux :

$J = 1 \leftrightarrow 1 \leftrightarrow 0$ et $J = 0 \leftrightarrow 1 \leftrightarrow 0$.

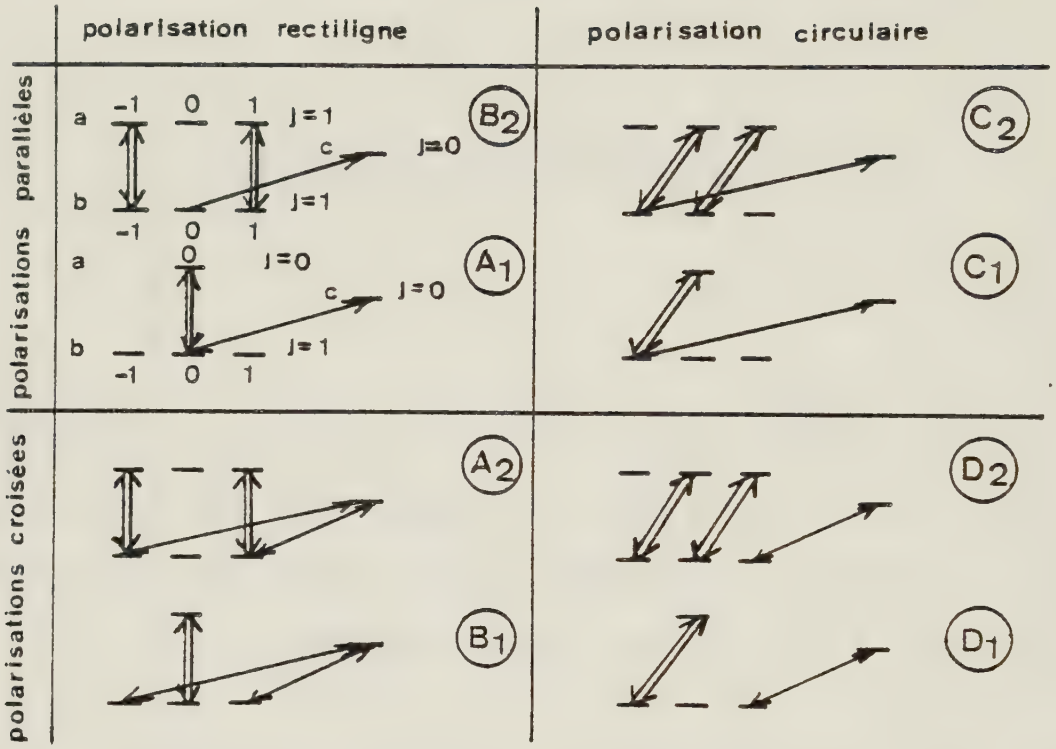


Fig. 7 :

Schéma d'excitation des systèmes $1 \leftrightarrow 1 \leftrightarrow 0$ et $0 \leftrightarrow 1 \leftrightarrow 0$. Les doubles flèches indiquent les transitions excitées par le laser saturant, les flèches simples indiquent les transitions sondées par l'autre laser.

La Figure 7 récapitule les schémas de transitions dans ces systèmes, en polarisation circulaire et rectiligne, selon que les polarisations sont parallèles ou croisées. Dans le cas de la polarisation rectiligne l'axe de quantification est choisi suivant la direction de polarisation du laser saturant. L'axe est dirigé suivant la direction de propagation des faisceaux dans le cas de la polarisation circulaire.

Les transitions sont reliées par un sous-niveau commun, dans le cas du système $1 = 0 \leftrightarrow 1 \leftrightarrow 0$ lorsque les polarisations sont parallèles,

et dans le cas du système $J = 1 \leftrightarrow 1 \leftrightarrow 0$ pour les polarisations rectilignes croisées et circulaires parallèles. Elles sont découplées dans le cas du système $J = 0 \leftrightarrow 1 \leftrightarrow 0$ lorsque les polarisations sont croisées et dans le cas du système $J = 1 \leftrightarrow 1 \leftrightarrow 0$ pour des polarisations rectilignes parallèles ou pour des polarisations circulaires croisées.

1.2 Signal de double résonance optique.

Pour nous affranchir des termes de transitions à deux quanta qui peuvent contribuer au signal dans un système à trois niveaux (cf. Partie I, §.3.2) nous supposons remplie l'une des conditions sous lesquelles ces termes sont détruits par interférence entre contributions d'atomes de classes de vitesse différentes[36] . L'annulation de ces termes se produit, en particulier, dans le cas d'un schéma de niveaux en cascade lorsque les faisceaux laser se propagent dans le même sens, ou dans le cas d'un schéma en V ou Λ lorsque les faisceaux se propagent en sens contraires. Le signal de double résonance optique résulte alors seulement de la détection par le faisceau sonde des perturbations produites par le laser saturant dans les populations des sous-niveaux Zeeman du niveau b et dans ses cohérences Zeeman.

En A_1, A_2, C_1, C_2 (Fig. 7) les transitions reliées par des sous-niveaux communs produisent le signal habituel du système à 3 niveaux, mais dans les configurations B_1, B_2, D_1, D_2 , les transitions en résonance avec les lasers sonde et saturant ne sont pas reliées par un sous-niveau Zeeman commun. C'est la situation définie au §.5.31 de la Partie I. Une transition collisionnelle entre sous-niveaux Zeeman est nécessaire à l'apparition du

signal de double résonance optique induit par collision décrit au §.5.34.

L'équation (65) montre que pour déterminer à partir de ce signal le taux de transition collisionnelle, il faut connaître les paramètres de l'excitation laser et ceux des transitions optiques mises en jeu : éléments de matrice des dipoles optiques, intensité du laser saturant, largeur de raies . Dans le système que nous envisageons, les configurations A_1, A_2, C_1, C_2 fournissent un signal de référence qui évite la mesure séparée de ces paramètres. En effet dans ces configurations, à condition que le taux de transition collisionnelle soit petit par rapport au taux de relaxation radiative du niveau b , on obtient le signal de double résonance optique dû aux atomes qui n'ont pas subi de transition entre sous-niveaux, et l'aire du signal (cf. I §.5.4) observé respectivement en B_1, B_2, D_1, D_2 rapportée à celle du signal observé respectivement en A_1, A_2, C_1, C_2 ne dépend que du taux de transition collisionnelle entre sous-niveaux Zeeman du niveau b .

Par ailleurs, si le taux de relaxation élastique du niveau b sous l'effet des VCC est petit devant son taux de relaxation radiative, le signal observé en A_1, A_2, C_1, C_2 , à désaccord de fréquence Δ_{ab} fixe et en fonction de Δ_{bc} , est un profil de Lorentz de demi-largeur à mi-hauteur $\gamma_{bc} + \frac{k'}{k} \gamma_{ab}$. Un changement de vitesse au cours d'une transition collisionnelle entre sous-niveaux Zeeman agrandit le domaine de vitesse détecté par le laser sonde dans les configurations B_1, B_2, D_1, D_2 de sorte que la largeur du signal est alors supérieure à $\gamma_{bc} + \frac{k'}{k} \gamma_{ab}$. La comparaison des largeurs des signaux apporte donc des informations sur ces changements de vitesse.

2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL.

Nous étudions les collisions dépolarisantes dans un système à trois niveaux du xénon $7d[1/2]_0$ - $6p[1/2]_1$ - $5d[1/2]_0$ représenté sur la Fig.8.

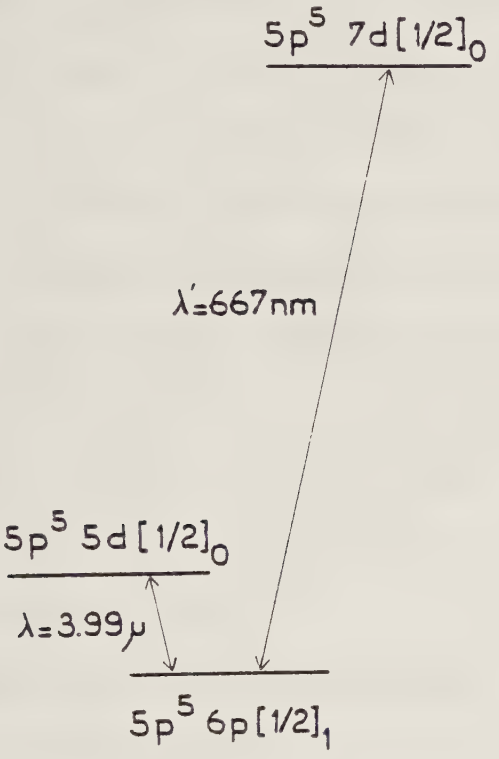


Figure 8

Les transitions optiques de longueur d'onde $\lambda' = 667$ nm et $\lambda = 3{,}99\ \mu$ sont excitées par des faisceaux laser. Le faisceau de lumière visible est produit par un laser à xénon dont la raie $\lambda = 3{,}99\ \mu$ est une raie laser. Les rôles de lasers saturant et sonde ont été initialement assignés respectivement aux lasers à lumière visible et infrarouge. Cependant l'effet de transition collisionnelle entre sous-niveaux Zeeman était masqué dans cette configuration expérimentale par un phénomène parasite. Nous observions un signal dépendant peu de la polarisation relative des faisceaux laser . Nous avons attribué l'intensité inattendue du signal en polarisation croisée à un peuplement du niveau $5d[1/2]_0$ à partir du niveau $7d[1/2]_0$ par cascades radiatives mettant en jeu les niveaux $6p'[1/2]_1$, $7p[3/2]_1$, $6p'[3/2]_1$, $7p[1/2]_1$ (Fig. 9). Suivant ce mécanisme, l'excitation du niveau $7d[1/2]_0$ par le faisceau

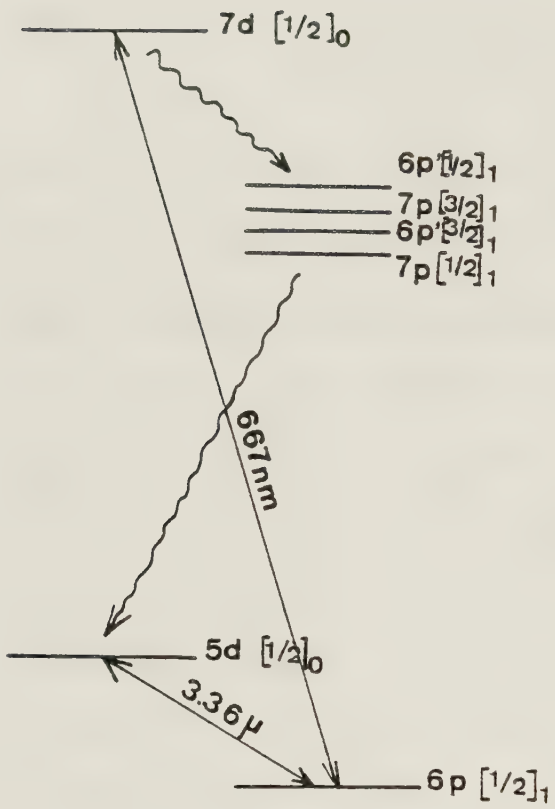


Figure 9

saturant était transmise au niveau $5d[1/2]_0$ et détectée par le faisceau sonde. Pour obtenir un signal dû à la seule perturbation de la population du niveau $6p[1/2]_1$ par le laser saturant, il faut s'affranchir de l'effet de cascade radiative. Ceci est réalisé en confiant le rôle de saturant au laser IR puisqu'alors la perturbation produite par le laser sonde dans le niveau $7d[1/2]_0$ n'est pas détectée. Nous décrivons dans ce chapitre le montage finalement retenu.

2.1 Laser infrarouge.

Le laser à xénon est un laser à gaz classique à cavité confocale de longueur 40 cm. Les miroirs sont en fluorine et portent des couches diélectriques. La décharge est confinée dans un tube de diamètre 1.8 mm . L'alimentation H.T. est stabilisée en courant. Pour une pression de l'ordre de 100 mT , l'intensité laser atteint son maximum pour un courant voisin de 3 mA . Le gaz utilisé est du xénon enrichi en isotope 136 à 80% . Afin d'éliminer les sources mécaniques d'instabilité en fréquence, on a apporté un soin particulier à la construction de la structure du laser. Elle est constituée de deux barreaux d'Invar de diamètre 65 mm auxquels

sont fixées les flasques qui portent les miroirs. L'instabilité à court terme est sans doute inférieure à 100 kHz [65] et nous avons vérifié que la dérive à long terme ne dépasse pas 5 MHz au cours d'un enregistrement qui dure environ 5 minutes. On ajuste la longueur de la cavité - donc la fréquence - en réglant la tension appliquée à une cale piézoélectrique sur laquelle est monté l'un des miroirs.

2.2 Laser rouge.

Le laser à colorant est un modèle commercial Spectra Physics 580. La longueur d'onde requise (λ = 667 nm) se trouve au bord de la bande d'amplification du colorant (Rhodamine 640), région difficilement accessible en régime monomode lorsqu'on utilise le dispositif standard de sélection de mode, constitué d'un coin diélectrique et de deux étalons Fabry-Perot. Les difficultés que nous avons rencontrées semblent tenir au réglage du Fabry-Perot épais, qui n'est pas obtenu au maximum d'intensité laser mais qui exige au contraire un léger désalignement de l'axe de l'étalon par rapport à celui de la cavité, ce qui est source de pertes.

2.21 Double Michelson. Nous avons substitué à l'étalon épais un double interféromètre de Michelson, dispositif de sélection de mode conçu par Pinard et Laloë [66], dont le réglage optimum coïncide avec l'ajustement de la cavité laser au minimum de pertes. Le modèle que nous utilisons est la réplique d'un appareil mis au point par A. Brillet de P. Cérez au Laboratoire de l'Horloge Atomique. Le schéma de principe est rappelé par la Figure 10.

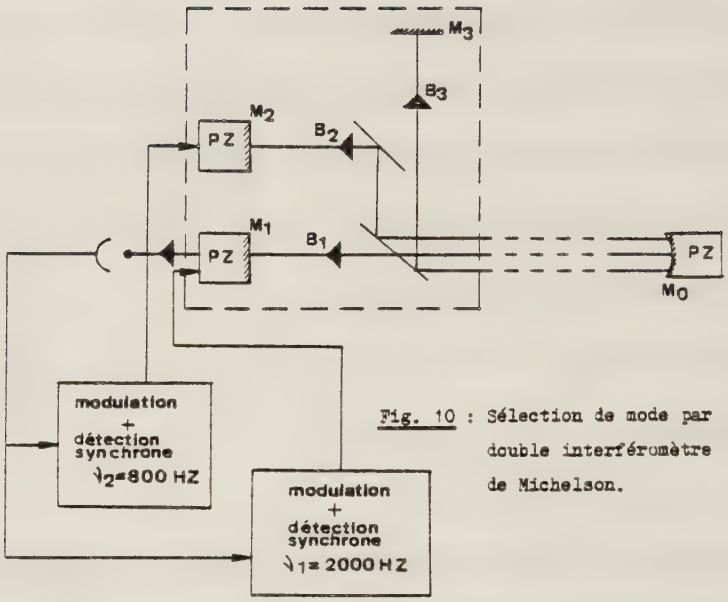


Fig. 10 : Sélection de mode par double interféromètre de Michelson.

La cavité laser est limitée d'un côté par le miroir M_0 , de l'autre par les miroirs M_1, M_2, M_3 , l'énergie lumineuse se partageant à peu près également entre les bras B_1, B_2, B_3 . Cet ensemble peut être envisagé comme l'emboitement de trois cavités de longueurs inégales $L_1 = M_0 M_1$, $L_2 = M_0 M_2$, $L_3 = M_0 M_3$. La triple condition de résonance nécessaire à l'accord de l'ensemble réduit le nombre de modes laser susceptibles d'osciller. Dans notre cas, $L_3 \sim 450$ mm , $L_3 - L_2 \sim 2$ mm , $L_3 - L_1 \sim 25$ mm , de sorte que les modes autorisés sont espacés d'environ $\frac{c}{4(L_2 - L_3)} = 40$ GHz . La sélection de mode est complétée par un filtre de Lyot à 3 lames dont la bande passante est voisine de 40 GHz et qui remplace l'ensemble étalon mince - coin diélectrique de l'appareil commercial.

Un asservissement agit sur les miroirs M_1 et M_2 pour maintenir en coïncidence les modes des trois cavités. Un déplacement $\delta\ell$ du miroir M_0 produit une variation $\delta\nu = \nu \frac{\delta\ell}{L_3}$ de la fréquence du laser à

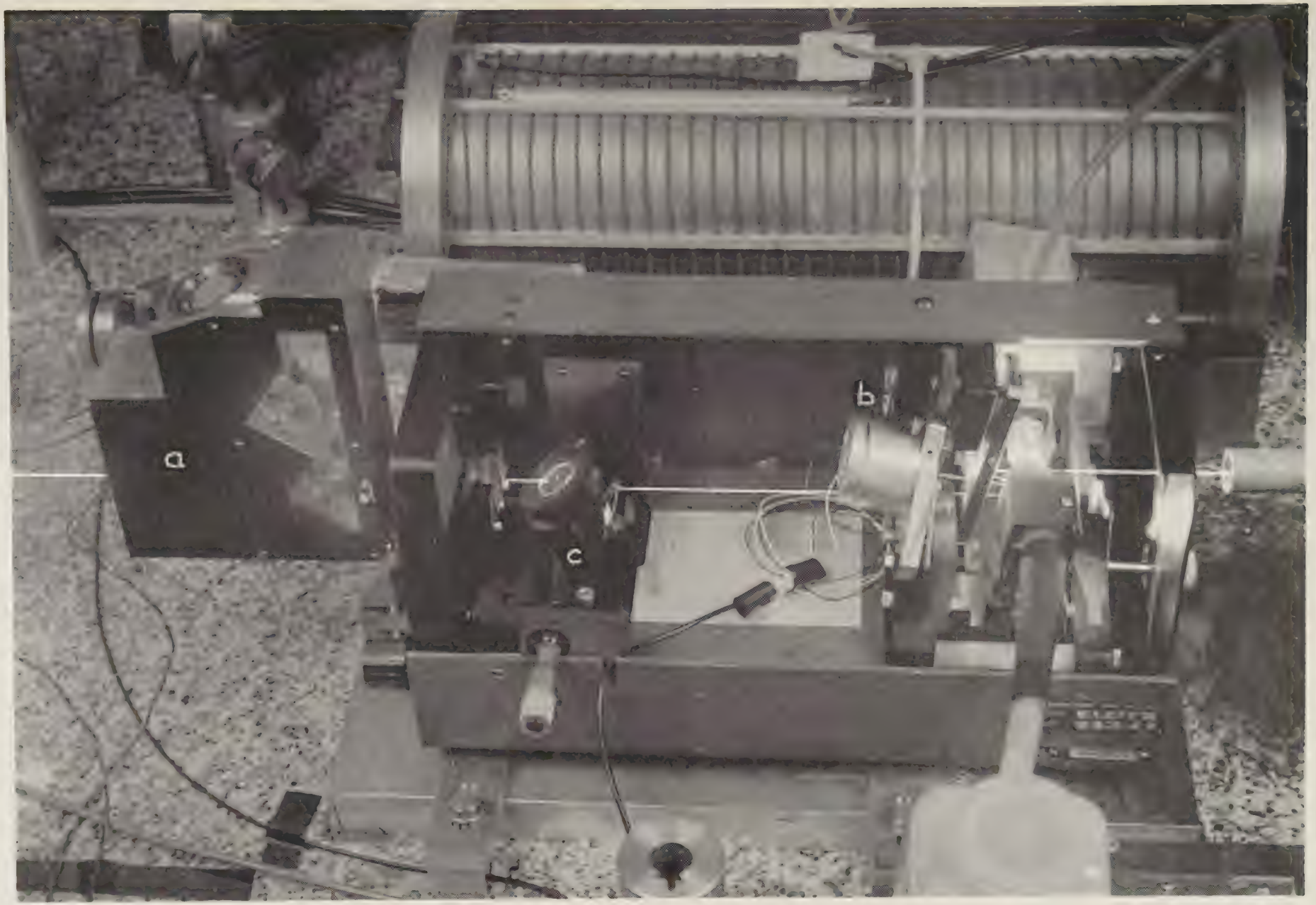


Photo 1 : Laser à colorant. a : Double Michelson ; b : miroir M_0 ; c : filtre de Lyot.

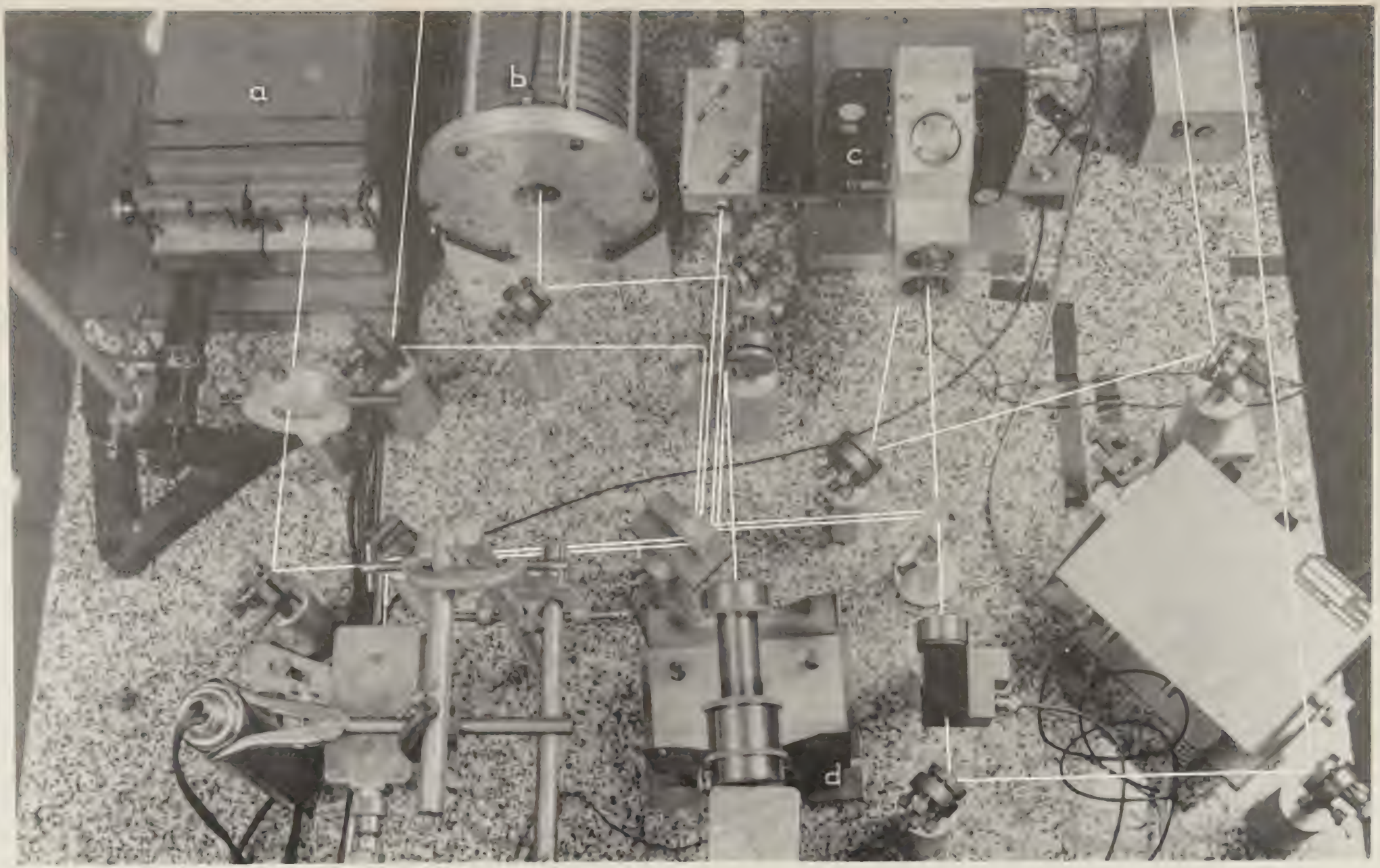


Photo 2 : Distribution des faisceaux pour le contrôle du laser à colorant.
a : monochromateur ; b : Fabry-Perot de référence ; c : laser à colorant ;
d : analyseur de mode.

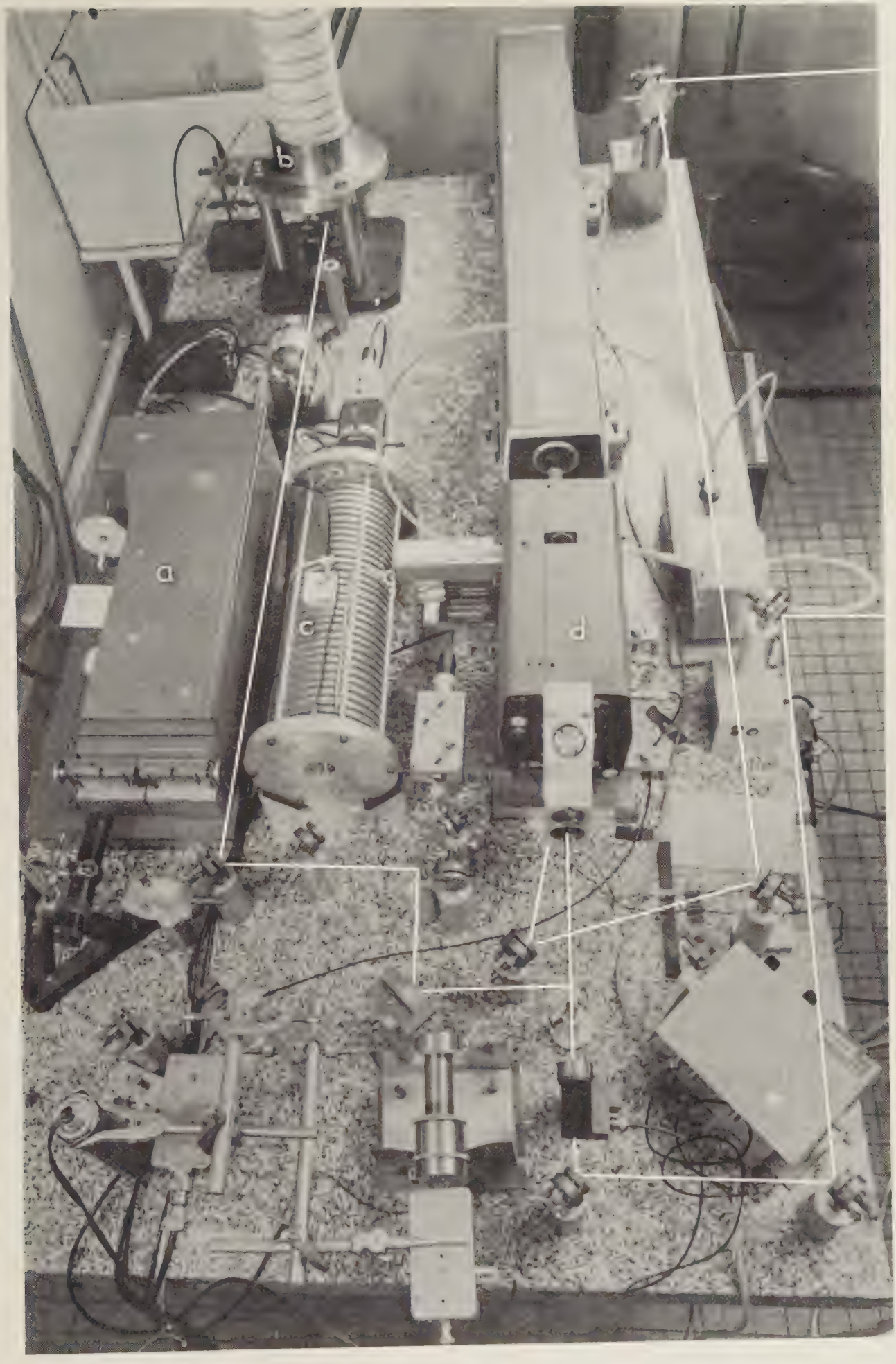


Photo 3 : Vue d'ensemble du laser à colorant.
a : monochromateur ; b : Fabry-Perot d'étalonnage ;
c : Fabry-Perot de référence ; d : laser à colorant.

laquelle cet asservissement réagit en déplaçant les miroirs M_1 et M_2 des longueurs respectives $\delta e_1 = \delta\ell \times \frac{L_3 - L_1}{L_3} \sim \frac{5}{100}\,\delta\ell$ et $\delta e_2 = \delta\ell \times \frac{L_3 - L_2}{L_3} \sim \frac{4}{1000}\,\delta\ell$.

2.22 Stabilisation de fréquence. Le montage en porte-à-faux du dispositif à double Michelson (cf. Photo 1) détériore la stabilité à court terme du laser dont le jitter atteint ~50 MHz . Un asservissement rapide sur le flanc d'une frange d'un Fabry Perot externe à la cavité laser agit sur la céramique piézoélectrique qui supporte le miroir M_0 et ramène le jitter à 2 MHz. Nous utilisons un Fabry Perot confocal en Invar de 30 cm (intervalle spectral libre : 250 MHz) de finesse > 30 . Le Fabry Perot est enfermé dans une cuve étanche. La fréquence de coupure de la boucle d'asservissement est ~10 kHz .

Pour régler la fréquence d'un laser ainsi stabilisé il faut déplacer le mode du Fabry-Perot auquel l' "accroche" l'asservissement. Ceci est réalisé en montant l'un des miroirs du Fabry-Perot sur une céramique piézoélectrique, commandée par une rampe HT . Le laser entraîné par le Fabry Perot explore un domaine de quelques GHz . L'intervalle balayé est mesuré à l'aide d'un Fabry Perot à 16 passages de 90 cm de long dont les franges sont espacées de 20.85 MHz . La qualité du balayage est suffisante pour autoriser entre deux franges successives une interpolation linéaire.

2.23 Recherche de la raie atomique. Le laser doit être mis en résonance avec la transition du xénon à 667.0 nm , dont la largeur de raie inhomogène est de l'ordre de 500 MHz . Toutes les bouches d'asserivssement

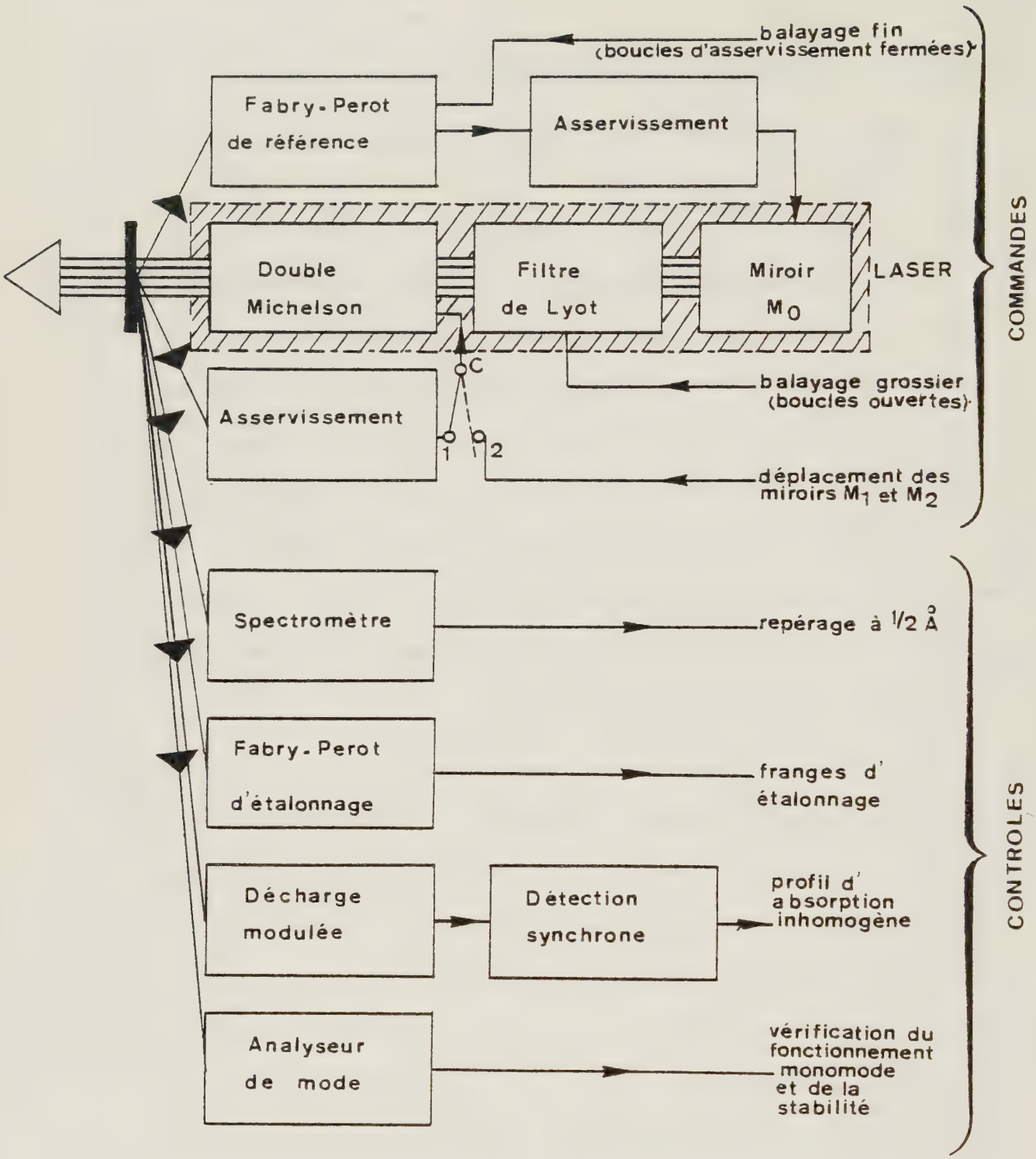


Figure 11 : Ensemble des dispositifs de commande et de contrôle du laser à colorant.

étant ouvertes, on ajuste la longueur d'onde du laser à $\lambda = 667.0$ nm en tournant le filtre de Lyot. La position est repérée à moins de 1 Å près à l'aide d'un monochromateur préalablement étalonné. On prélève une partie du faisceau laser et on lui fait traverser un tube à décharge de Xe dont le courant est modulé à 750 Hz . L'amplification ou l'absorption du faisceau dans le tube est observée à travers une détection synchrone pilotée par l'alimentation du tube. Pour accorder le laser à la fréquence de la transition atomique, on déplace les mircirs M_1 et M_2 du double Michelson jusqu'à l'apparition du signal d'absorption dans le tube à courant modulé. On ferme alors les boucles d'asservissement du double Michelson puis on asservit la cavité laser au Fabry Perot de référence. L'ensemble des dispositifs de contrôle et de commande du laser est réuni sur la Figure 11.

2.3 L'échantillon et la détection.

Le mélange xénon - gaz perturbateur dans lequel on étudie l'effet des collisions est contenu dans un tube à décharge de longueur 55 cm et de rayon $r = 3$ mm . Le courant de décharge stabilisé est ajustable entre 1 et 30 mA . Le xénon utilisé est enrichi en isotope 136 à 99% . Le tube est fermé aux extrémités par des fenêtres de fluorine transparentes au faisceau infrarouge. Les faisceaux sonde et saturant sont confondus dans le tube qu'ils traversent en sens inverse (Fig. 12). Pour réduire le bruit dû aux fluctuations d'intensité du laser à colorant, on utilise une détection différentielle. Une lame à faces parallèles prélève sur

le faisceau rouge d'intensité I_s , deux faisceaux d'intensités voisines : $I_{s1} = .07\ I_s$ et $I_{s0} = .06\ I_s$. L'un d'eux (I_{s0}) est le faisceau sonde, l'autre (I_{s1}) sert de référence. Ils suivent dans la

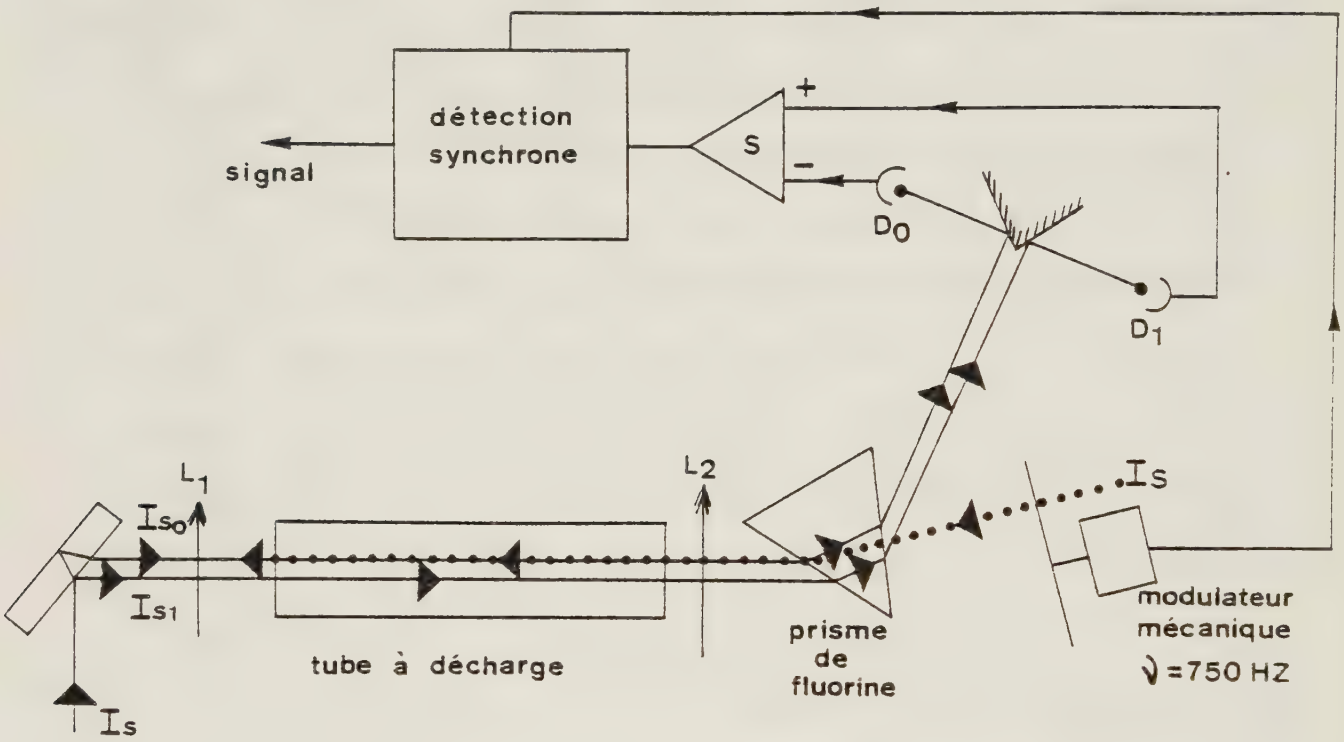


Figure 12

décharge deux chemins parallèles le long desquels, en l'absence de champ saturant, ils subissent la même amplification. Ils sont recueillis par les photodiodes D_0 et D_1 . Les deux voies qui attaquent le soustracteur S sont équilibrées de façon que les signaux délivrés par D_0 et D_1 se compensent exactement en l'absence de champ saturant. Ce dispositif différentiel permet de gagner un facteur 50 environ sur le bruit d'intensité du laser à colorant, à la sortie de la détection synchrone

(Fig. 12). Le bruit qui subsiste alors est dû principalement à la décharge, le bruit d'électronique et le bruit de photon restant négligeables. Un prisme de fluorine assure la séparation des faisceaux saturant (I_S) et sonde (I_{s0}) qui coïncident dans le tube.

Le laser saturant induit en D_0 une variation d'intensité $\delta I_{s0}/I_{s0}$ comprise entre 2.5% et 1‰ qui constitue le signal du système à trois niveaux. L'intensité des faisceaux sonde et saturant est de l'ordre de 100 µW et leur diamètre est environ 1 mm . Pour l'enregistrement du signal, le laser saturant est positionné au centre de la raie $\lambda = 3.99$ µ mais il n'y est pas maintenu par asservissement. La rampe HT appliquée à la céramique piézoélectrique du Fabry Perot de référence entraîne le laser sonde qui explore le profil du signal en 2.5' environ. On réalise le balayage dans les deux sens pour tenir compte de la dérive du laser saturant pendant la mesure. Un enregistrement prend donc cinq minutes.

La polarisation relative des faisceaux laser est fixée :
- dans le cas des mesures en polarisation rectiligne, par une lame $\lambda/2$ à 667 nm interposée sur le trajet du faisceau sonde en L_1 ;
- dans le cas des mesures en polarisation circulaire, par deux lames $\lambda/4$ à 667 nm et 3.39 µ interposées sur le trajet des faisceaux respectivement en L_1 et L_2 . La lame $\lambda/4$ à 3.39 µ est en quartz, épaisseur 173 µ .

On note enfin que le champ magnétique terrestre perturbe sensiblement le système à basse pression. La levée de la dégénérescence des niveaux Zeeman est à l'origine d'un effet nouveau que nous avons mis en

évidence (Article 6) et qui pourrait donner lieu à d'intéressantes applications spectroscopiques. Pour l'étude des transitions collisionnelles entre sous-niveaux dégénérés, nous supprimons cet effet en enfermant le tube à décharge dans un blindage de μ-métal .

3. MESURE DE TAUX DE COLLISIONS DEPHASANTES.

La configuration particulière du système à trois niveaux étudié est adaptée à la mesure du taux d'élargissement par collisions déphasantes de la raie $6p[1/2]_1 - 5d[1/2]_0$ (cf. Partie I, §.4.42).

Cette raie est caractérisée par la durée de vie des niveaux[67,68] : $\gamma_b^{-1} = 30$ ns , $\gamma_a^{-1} = 4$ µs dont on tire la largeur à pression nulle : $\gamma_{ab}^{0} = \frac{1}{2}(\gamma_a + \gamma_b) = 2.67$ MHz ; la longueur d'onde : $\lambda = 3.99$ µ et la largeur Doppler $ku = 47.6$ MHz .

Pour mesurer l'élargissement des raies par collisions déphasantes en spectroscopie linéaire, il faut extraire de la raie élargie par effet Doppler le profil de Lorentz de largeur homogène. En spectroscopie non linéaire en régime stationnaire cette mesure peut être réalisée par la technique d'absorption saturée à deux niveaux. Dans ce cas le laser sonde détecte la perturbation créée par le laser saturant dans la distribution de vitesse des niveaux couplés par la transition. Chaque niveau contribue en proportion de sa durée de vie. Le signal dans le cas de la transition $\lambda = 3.99$ µ , reflète donc essentiellement la perturbation dans la distribution de vitesse du niveau $5d[1/2]_0$. Or la distribution de vitesse des atomes dans ce niveau est, en raison de sa grande durée de vie, fortement affecté par les VCC, ce qui compromet l'observation de l'élargissement par collisions déphasantes.

La technique du système à trois niveaux permet de sonder la population

du seul niveau $6p[1/2]_1$ qui, de durée de vie courte, est peu sensible aux VCC dans le domaine de pression considéré (0 - 1 Torr). La largeur du signal de double résonance optique dans ce système est en fonction de Δ_{bc} , à Δ_{ab} fixé : $\gamma_{bc} + \frac{k'}{k}\gamma_{ab}$. La mesure à faible saturation de la largeur du profil conduit aux taux d'élargissement suivants :

	He	Ne	Ar
$\frac{d}{dp}\left(\gamma_{ab}\frac{k'}{k}+\gamma_{bc}\right)$ (MHz/Torr)	107 ± 7	53 ± 4	95 ± 7

Les courbes d'élargissement avec la pression (Figure 13) ne présentent pas l'anomalie d'extrapolation à pression nulle habituelle en

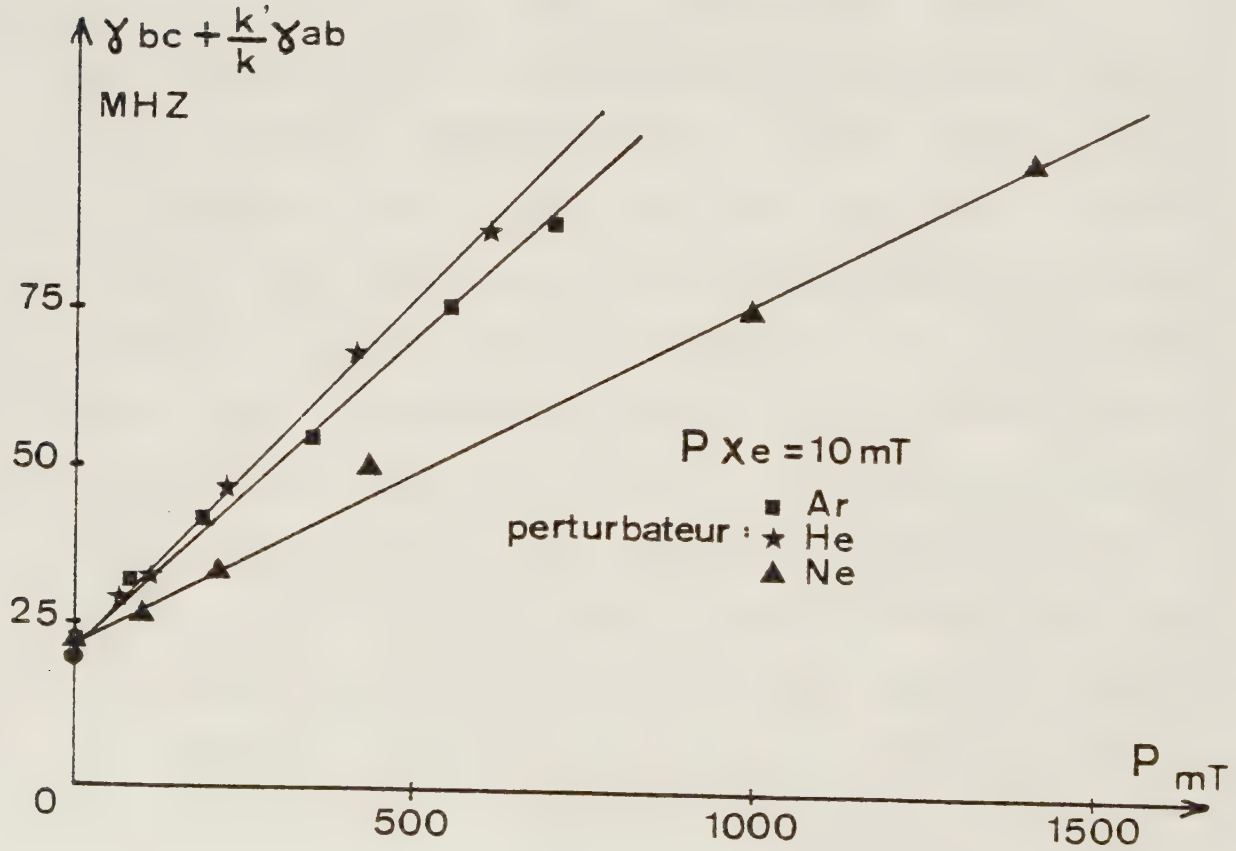


Figure 13

absorption saturée[20,35,69] qui manifeste la variation non linéaire de la largeur du profil en fonction de la pression sous l'effet des VCC (Partie I, §§.2.14, 2.15, 3.11). Le rapport $\frac{k'}{k} \sim 6$ est suffisamment grand pour qu'on admette que l'élargissement de la raie $6p[1/2]_1 - 5d[1/2]_0$ vaut $\frac{k}{k' + k} \frac{d}{dp} (\gamma_{ab} \frac{k'}{k} + \gamma_{bc})$.

4. MESURES DE TRANSITION COLLISIONNELLE ENTRE SOUS-NIVEAUX ZEEMAN.

Le signal du système à trois niveaux est enregistré dans différentes conditions de mélange, de pression, de polarisation des faisceaux. En xénon pur l'effet de transition entre sous-niveaux Zeeman est masqué par un phénomène parasite que nous reconnaissons comme la diffusion multiple. On en déduit les conditions expérimentales à respecter pour s'en affranchir. Les mesures de taux de transition entre sous-niveaux Zeeman sont réalisées dans les mélanges Xe-He , Xe-Ne , Xe-Ar pour des polarisations rectilignes et circulaires des faisceaux laser. Dans le cas du mélange Xe-Kr , le krypton réduit l'efficacité du peuplement des niveaux excités du xénon par la décharge, à tel point que le rapport signal/bruit est insuffisant pour effectuer une mesure.

4.1 Signal en xénon pur.

4.11 Anomalie du signal. Interprétation. Nous enregistrons le signal de double résonance optique pour des polarisations rectilignes parallèles et croisées des faisceaux laser pompe et sonde. Nous observons en polarisations croisées un signal très différent de celui que nous attendons :

- par son intensité (Fig. 14). Le rapport $\mathcal{I}_{\perp} / \mathcal{I}_{\parallel}$ des aires des signaux $I_{\perp}(\Delta_{bc})$ et $I_{\parallel}(\Delta_{bc})$ obtenus respectivement en polarisations

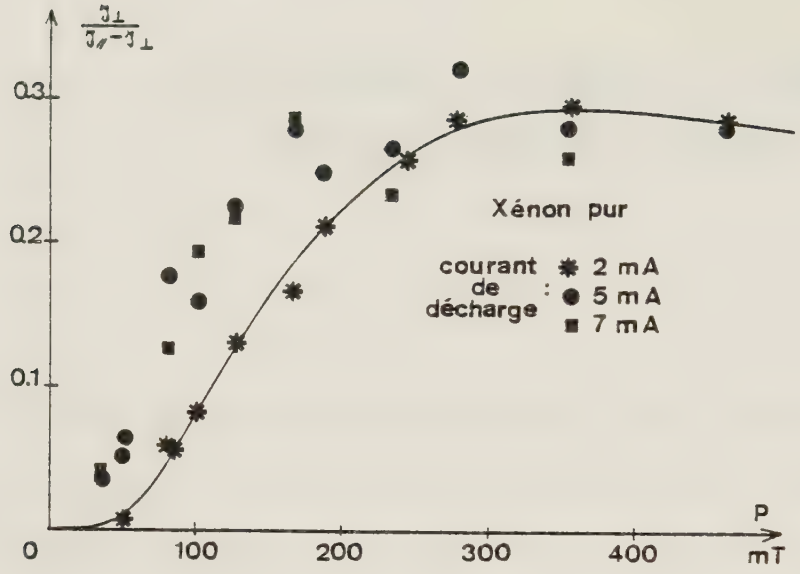


Figure 14

croisées et parallèles excède d'un facteur 10 environ à 200 mT celui prévu par la théorie standard des collisions déphasantes. Par ailleurs , on observe que ce rapport ne croît plus en fonction de la pression au-delà de 300 mT, contrairement à ce qui se produirait si le signal en polarisations croisées provenait de transitions collisionnelles ;

- par sa largeur et sa forme. La largeur de $I_\perp(\Delta_{bc})$ est proche de la largeur Doppler. Elle est donc bien supérieure à celle de $I_{\parallel}(\Delta_{bc})$ qui, rappelons-le, est proche de $\gamma_{bc}+\frac{k'}{k}\gamma_{ab,}$.

L'apparition d'un signal $I_\perp(\Delta_{bc})$ indique l'existence d'un mécanisme de redistribution entre les sous-niveaux Zeeman. Les processus susceptibles de produire en même temps un élargissement aussi important du profil sont :

a) des collisions fortes dépolarisantes (Partie I, §.2.12) qui rétablissent en un choc la distribution de vitesse d'équilibre thermique, avec une section efficace proche de celle de la théorie cinétique des gaz, et induisent simultanément des transitions entre les sous-niveaux Zeeman ;

b) des collisions avec transfert d'excitation entre deux partenaires de même espèce. L'atome actif sélectionné par le laser saturant

cède son excitation à l'atome perturbateur. Même en l'absence de changement de vitesse des atomes au cours de la collision, les atomes détectés par le laser sonde ont leurs vitesses réparties suivant la distribution d'équilibre et le signal possède alors la largeur Doppler. Comme le niveau $6p[1/2]_1$, dont le laser rouge sonde la population, n'est pas couplé au fondamental, la collision ne met pas en jeu d'interaction de résonance, de sorte que la section efficace ne doit pas sensiblement dépasser celle de la théorie cinétique des gaz ;

c) l'emprisonnement de radiation (ou diffusion multiple). Il ne s'agit pas d'un processus collisionnel mais d'un transfert radiatif d'excitation entre un atome de xénon sélectionné par le laser saturant et un atome de xénon spectateur . Le transfert d'excitation ne peut se produire avec un atome à l'état fondamental puisque la transition de $6p[1/2]_1$ au fondamental est interdite. Le seul niveau fortement peuplé dans la décharge connecté à $6p[1/2]_1$ par une raie intense est le premier niveau excité du xénon, le métastable $6s[3/2]_2$. Le rayonnement émis sur la transition $6p[1/2]_1 - 6s[3/2]_2$ par les atomes actifs dans le niveau $6p[1/2]_1$ est absorbé par les atomes excités par la décharge dans le niveau $6s[3/2]_2$. Comme le rayonnement est émis dans toutes les directions de l'espace, les trois sous-niveaux de $6p[1/2]_1$ sont également atteints et la contribution au signal d'absorption saturée des atomes excités par diffusion multiple est indépendante de la polarisation relative des lasers sonde et saturant. Ces atomes contribuent donc pour moitié à $I_{\parallel}(\Delta_{bc})$ et pour moitié à $I_{\perp}(\Delta_{bc})$. Par ailleurs, comme aucune direction de propagation du rayonnement d'émission spontanée n'est privilégiée, la sélectivité par effet Doppler le long de la direction de propagation du faisceau laser disparaît et la

contribution de diffusion multiple possède la largeur Doppler.

Les taux de collisions estimés pour les deux premiers processus envisagés sont largement insuffisants pour expliquer l'intensité anormalement élevée du signal $I_{\perp}(\Delta_{bc})$ à 200 mT . On adoptera la troisième hypothèse si la densité de population habituelle d'un niveau métastable de gaz rare (10^{11} à 10^{12} at/cm^3) est suffisante pour expliquer le rapport $\mathcal{J}_{\perp}/\mathcal{J}_{\parallel}$ observé.

4.12 Calcul de l'emprisonnement de radiation. Le faisceau laser saturant délimite un cylindre de rayon $R \sim .5$ mm et de longueur 50 cm , qui contient les atomes sélectionnés dans le niveau $6p[1/2]_1$. On peut appliquer à cette situation expérimentale les calculs d'emprisonnement de radiation dans un cylindre infini. Le problème a été étudié dans les cas de faible[70] et fort[71] emprisonnement. L'emprisonnement est caractérisé par la durée de vie apparente $g\,\gamma^{-1}$ du niveau excité où g est le facteur d'emprisonnement et γ^{-1} la durée de vie radiative, qui, dans notre expérience est celle du niveau $6p[1/2]_1$. Pour un système à deux niveaux on obtient[70,71] :

$$g = k_0 R \frac{\pi}{2\sqrt{2}} + 1 \qquad \text{si } k_0 R \ll 1 \tag{70}$$

$$g = \frac{1}{1.6} k_0 R \left[\pi \operatorname{Ln} k_0 R\right]^{1/2} \qquad \text{si } k_0 R \gg 1 \tag{71}$$

où k_0 est le taux d'absorption par unité de longueur sur la transition d'emprisonnement :

$$k_0 = \frac{1}{8\pi\sqrt{\pi}} \frac{G}{G_i} \frac{\gamma}{\bar{v}} \lambda^3 n_i \tag{72}$$

où n_i est la densité de population du niveau inférieur $(6s[3/2]_2)$ et où G et G_i sont les dégénérescences des niveaux. Les courbes représentatives des expressions (70) et (71) portées sur la Figure 15 en fonc-

tion de $k_0 R$ se raccordent et il apparaît que l'expression (70) reste acceptable lorsque $k_0 R \lesssim 1$. Le taux de repeuplement du niveau supérieur par diffusion multiple est $T = \gamma(1-\frac{1}{g})$ pour un système à 2 niveaux.

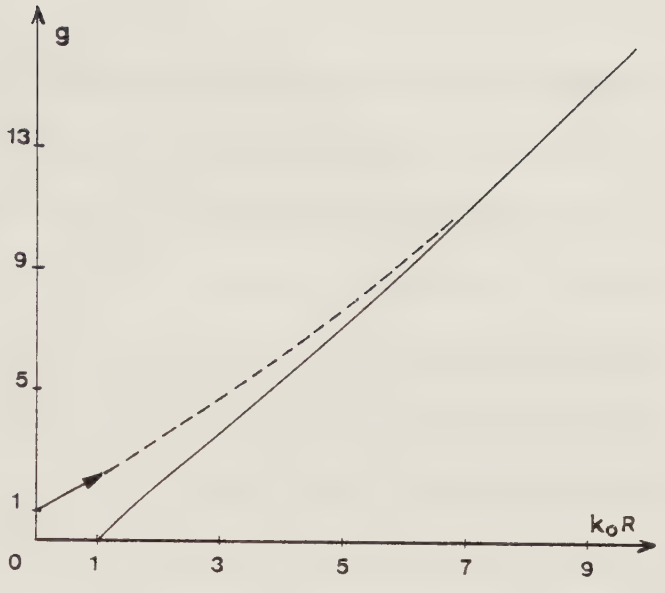


Fig. 15 :

Facteur d'emprisonnement. La flèche indique la direction de la tangente à la courbe pour $k_0 R=0$, calculée par Holt.. La courbe en trait plein représente le calcul de Holstein . Les pointillés décrivent un raccordement possible.

Lorsque la relaxation radiative du niveau supérieur se produit vers plusieurs niveaux, le taux de repeuplement est réduit par le facteur de branchement β_i/γ où β_i est le taux d'émission spontanée vers le niveau inférieur de la transition d'emprisonnement. Enfin le taux de repeuplement d'un seul nous-niveau est $1/G$ fois le taux de repeuplement total. L'équation satisfaite par la population n_m du sous-niveau m du niveau excité en découle :

$$\gamma\, n_m = \frac{\beta_i}{G}\left(1-\frac{1}{g}\right)\sum_{n'} n_{m'} + \Lambda_m \qquad (73)$$

où Λ_m est le terme de pompage. Appliquée au cas d'un niveau de $J=1$, avec $\Lambda_m = \Lambda_0\, \delta_{0m}$, cette équation conduit à :

$$\gamma\, \frac{n_{\pm1}/n_0}{1+2n_{\pm1}/n_0} = \left(1-\frac{1}{g}\right)\frac{\beta_i}{G} \qquad . \qquad (74)$$

Les paramètres de la transition $6p[1/2]_1 - 6s[3/2]_2$ sont :
$\gamma = 33\ 10^6\ s^{-1}$, $\beta_i = 31\ 10^6\ s^{-1}$, $\lambda = .98\ \mu$. Par ailleurs, en polarisation rectiligne, on a : $J_\perp / J_\parallel = n_{\pm1}/n_0$. D'après la Fig. 14, le

maximum atteint par $n_{\pm 1}/n_0$ est .23 , ce qui, d'après les Eqs. (70), (72), (74) correspond à :

$$n_i \sim 4.5\ 10^{11}\ \text{at/cm}^3$$

et $g \sim 1.2$.

La valeur de n_i obtenue par ce calcul a l'ordre de grandeur généralement admis pour une densité de métastable dans une décharge de gaz rare. Il faut souligner la petitesse du facteur g correspondant, qui indique qu'un emprisonnement très faible suffit à perturber les mesures de taux de collisions dépolarisantes.

Notre interprétation, par la diffusion multiple, des signaux observés est étayée par l'observation d'une variation analogue de la densité de métastables en fonction de la pression dans Kr [72]. Il est malheureusement difficile de confirmer notre hypothèse par une analyse détaillée de la courbe de variation de $n_{\pm 1}/n_0$ en fonction de la pression. En régime stationnaire dans une décharge la population du métastable $^3P_2$ du xénon s'écrit[73] :

$$n_i = \frac{n_o\, n_e\, A_0^i + n_e \sum_{j\neq 0} n_j (A_j^i + \sum_k A_j^k\, \delta_k^i) + n_o\, n_e \sum_j A_0^j\, \delta_j^i}{\frac{d}{n_o\, \Lambda^2} + B\, n_o^2 + C\, n_i + n_i\, n_e\, D} \qquad (75)$$

Dans cette équation, n_e est la densité électronique, n_o est la densité d'atomes dans le fondamental, δ_j^k est le coefficient de partage radiatif, $n_e\, A_j^i$ est le taux d'excitation électronique du niveau i à partir du niveau j, $\frac{d}{n_o\, \Lambda^2}$ est le taux de relaxation par diffusion vers les parois, puis destruction sur celles-ci, qui est caractérisé par la longueur de diffusion dans le mode fondamental $\frac{1}{\Lambda^2} = \frac{\pi^2}{L^2} + (\frac{2.41}{r})^2$, $B\, n_o$ est le taux de relaxation

par collision atomique ; $C\, n_o^2$ est le taux de relaxation par formation de la molécule Xe_2^* et $n_i\, n_e\, D$ est le taux de désexcitation électronique. Parmi ces paramètres on ne connaît que d, B, C qui ont été mesurés en post décharge[74,75]. Les coefficients A_j^i et D sont liés directement à des sections efficaces inélastiques de collisions $Xe - e^-$ dont nous ne connaissons ni mesure ni détermination théorique, mais que nous savons dépendre fortement de l'énergie des électrons libres qui décroît quand la pression augmente[76]. Dans l'ignorance de ces paramètres, il est impossible de calculer la loi de variation de n_i en fonction de la pression.

Finalement il ressort de nos mesures en Xe pur qu'il est nécessaire pour éliminer l'effet de diffusion multiple de travailler à la pression de Xe la plus faible possible. L'étude des collisions dépolarisantes se trouve ainsi limitée au cas du mélange Xe - gaz étranger.

4.2 Enregistrements en mélange Xe - gaz étranger.

La pression de Xe est maintenue à 10 mT. Avec le gaz étranger on explore un domaine de pression compris entre 0 et 1 Torr environ. Nous avons mesuré le rapport des aires des signaux obtenus pour des polarisations parallèles ($I_{\parallel}(\Delta_{bc})$) et croisées ($I_{\perp}(\Delta_{bc})$) des faisceaux sonde et saturant polarisés circulairement ou rectilignement. Nous avons porté sur la Figure 16 la variation de $R = \mathcal{J}_{\perp} / (\mathcal{J}_{\parallel} - \mathcal{J}_{\perp})$ en fonction de la pression, mesurée dans les mélanges Xe-He , Xe-Ne , Xe-Kr . Nous rappelons que $\mathcal{J}_{\perp\parallel} = \int I_{\perp\parallel}(\Delta_{bc})\, d\Delta_{bc}$.

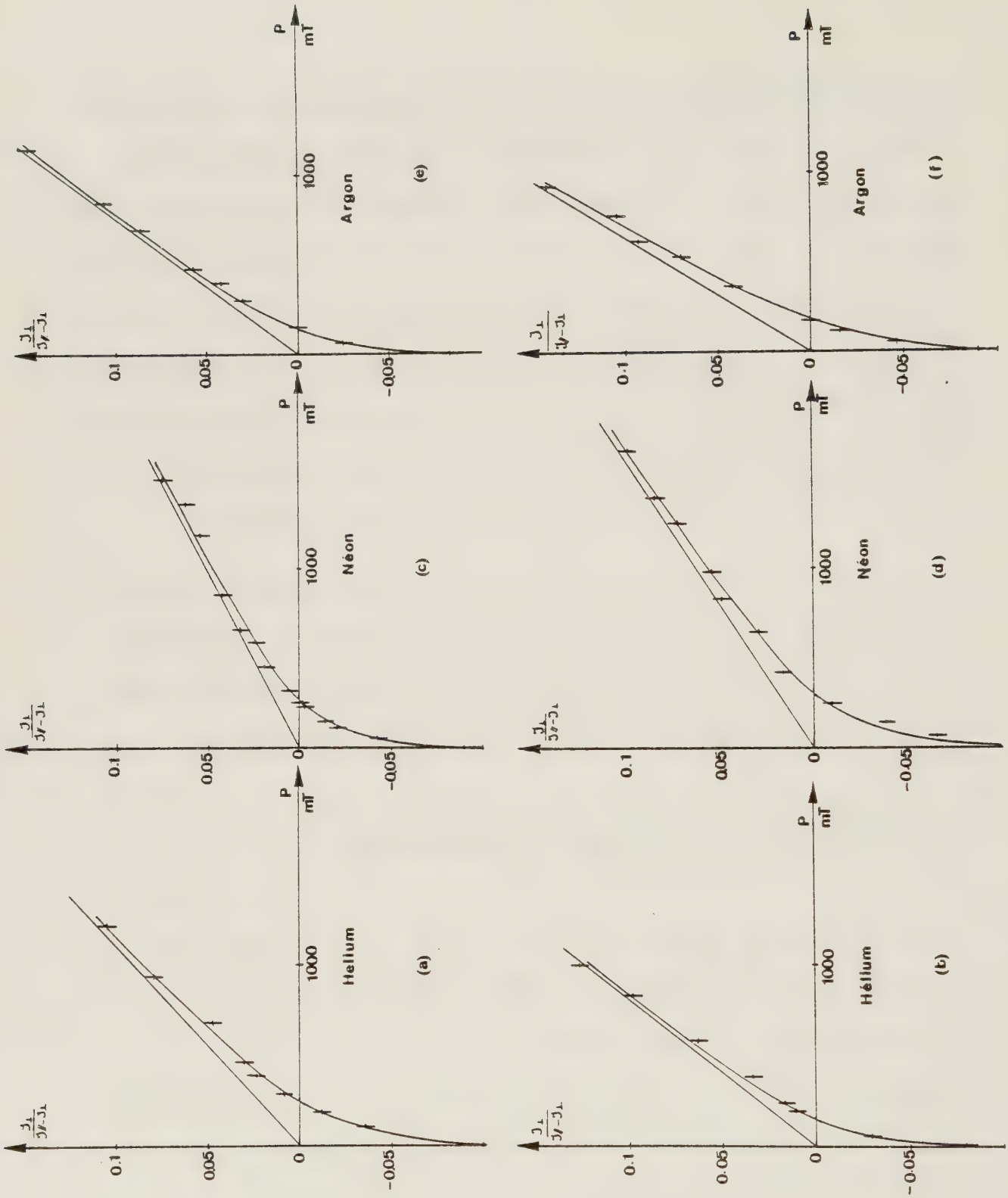


Figure 16 : (a), (c), (e) : polarisation rectiligne.
(b), (d), (f) : polarisation circulaire.
La pression de xénon est de 10 mT. On a tracé les courbes $\mathcal{R}(a,b\,;\,p)$ et les droites de pente a passant par l'origine.

Sur chacune de ces courbes, les points aux plus hautes pressions semblent alignés sur une droite passant par l'origine. Comme $\mathcal{J}_\perp$ est proportionnel au nombre d'atomes dans les sous-niveaux de $6p[1/2]_1$ non sélectionnés par le laser saturant, une croissance linéaire de $\mathcal{J}_\perp/\mathcal{J}_\parallel-\mathcal{J}_\perp$ en fonction de la pression indique une transition collisionnelle entre sous-niveaux. Cependant, aux plus basses pressions, la variation de $\mathcal{J}_\perp/\mathcal{J}_\parallel-\mathcal{J}_\perp$ est plus complexe et une analyse détaillée des processus mis en jeu est nécessaire.

Par ailleurs, nous avons comparé la largeur des signaux obtenus en polarisations parallèles et croisées. Aucune différence de largeur n'a pu être observée dans le cas des mélanges Xe-He et Xe-Ne tandis qu'une différence de largeur totale à mi-hauteur de 20 MHz ± 8 MHz a été décelée pour le mélange Xe-Ar .

4.3 Mesure des sections efficaces de collisions dépolarisantes.

4.31 Equation de relaxation. Suivant l'approximation exposée dans l'Appendice A nous admettons que la masse du perturbateur est suffisamment petite pour qu'on identifie la distribution de vitesse du perturbateur avec la distribution de vitesse relative, dans l'équation d'évolution de la matrice densité. On montre alors (Appendice A) que les composantes multipolaires atomiques[77] $\rho_q^k(v_z,t)$ obéissent à l'équation :

$$\frac{\partial}{\partial t}\int dv_z\ \rho_q^k(v_z,t)\Big|_{coll} = -\gamma^{(k)}\int dv_z\ \rho_q^k(v_z,t) \qquad . \qquad (76)$$

Les populations des sous-niveaux s'expriment en fonction des ρ_q^k et les

taux de transition entre sous-niveaux s'expriment en fonction des taux de relaxation des multipoles $\gamma^{(k)}$. Les sections efficaces de relaxation $\sigma^{(k)}$ sont reliées à $\gamma^{(k)}$ par :

$$\gamma^{(k)} = N\,\sigma^{(k)}\,\bar{v}_r \qquad (77)$$

où N est la densité de perturbation et $\bar{v}_r$ la vitesse relative moyenne. Aux effets de collisions s'ajoutent ceux de l'émission spontanée. Nous en tenons compte par un taux de relaxation radiative des niveaux et par un terme d'alimentation qui décrit la désexcitation radiative du niveau supérieur de la transition pompe vers le niveau inférieur. En régime stationnaire, les perturbations n_m produites par le laser pompe dans les sous-niveaux m du niveau $6p[1/2]_1$ vérifient les équations :

$$\begin{cases} 0 = -n_{\pm1}\left(\dfrac{\gamma^{(1)}}{2}+\dfrac{\gamma^{(2)}}{6}+\gamma_b\right) + n_0\,\dfrac{\gamma^{(2)}}{3} + n_{\mp1}\left(\dfrac{\gamma^{(1)}}{2}-\dfrac{\gamma^{(2)}}{6}\right) + \Lambda_{\pm1} + \dfrac{\beta_b}{3}\,n_a \\ 0 = -n_0\,\dfrac{2\gamma^{(1)}}{3} + (n_1+n_{-1})\,\dfrac{\gamma^{(2)}}{3} - \gamma_b\,n_0 + \Lambda_0 + \dfrac{\beta_b}{3}\,n_a \end{cases} \qquad (78)$$

où Λ_m est le terme de pompage laser du sous-niveau m ; n_a et β_b sont respectivement la perturbation dans la population du niveau supérieur et son taux de relaxation vers le $6p[1/2]_1$. Nous résolvons cette équation dans le cas des polarisations rectilignes et dans celui des polarisations circulaires.

4.311 Peuplement des sous-niveaux en polarisation rectiligne.

La direction de polarisation étant choisie comme axe de quantification, seul le terme de pompage du sous-niveau $m=0$ est non nul : $\Lambda_m = \Lambda_0\,\delta_{m0}$ et $\gamma_a\,n_a = -\Lambda_0$. On en tire :

$$\frac{3\,\dfrac{n_{\pm1}}{n_0}}{1-\dfrac{n_{\pm1}}{n_0}} = \frac{\gamma^{(2)}}{\gamma_b} - \frac{\beta_b}{\gamma_a} \qquad (79)$$

Comme le signal de double résonance optique est proportionnel à n_0 ou à $\frac{n_1+n_{-1}}{2}$ selon que les polarisations des faisceaux sonde et pompe sont parallèles ou croisées, le rapport $R = \frac{\mathcal{I}_\perp}{\mathcal{I}_\parallel - \mathcal{I}_\perp}$ s'écrit :

$$R = \frac{\gamma^{(2)}}{3\gamma_b} - \frac{\beta_b}{3\gamma_a} \qquad (80)$$

$\gamma^{(2)}$ est le taux de relaxation de l'alignement.

4.312 Peuplement des sous-niveaux en polarisation circulaire.

La direction des faisceaux étant choisie comme axe de quantification, le terme de pompage non nul est soit Λ_1, soit Λ_{-1} selon que la polarisation du laser saturant est circulaire droite ou gauche. Dans le cas où $\Lambda_m = \Lambda_1 \delta_{m1}$, on a $\gamma_a n_a = -\Lambda_1$ et le rapport $\frac{n_{-1}}{n_1 - n_{-1}}$ est donné par :

$$\frac{n_{-1}}{n_1-n_{-1}} = \left[\frac{\gamma^{(1)}}{2} - \frac{\gamma_b}{2} \cdot \frac{\gamma^{(2)}}{2\gamma^{(2)}+3\gamma_b} - \frac{\beta_b}{\gamma_a} \cdot \frac{\gamma^{(2)}+\gamma_b}{2\gamma^{(2)}+3\gamma_b} (\gamma_b+\gamma^{(1)}) + \frac{2\beta_b}{3\gamma_a}(\gamma_b+\gamma^{(2)}) \left(\frac{\gamma^{(2)}}{2\gamma^{(2)}+3\gamma_b} \right)^2 \right]$$

$$\Big/ \left[\gamma_b + \frac{\gamma^{(2)}\gamma_b}{2\gamma^{(2)}+3\gamma_b} + \frac{4}{3}\frac{\beta_b}{\gamma_a}(\gamma^{(2)}+\gamma_b) \left(\frac{\gamma^{(2)}}{2\gamma^{(2)}+3\gamma_b} \right)^2 \right] . \qquad (81)$$

Tandis que dans le cas de la polarisation rectiligne le rapport R est linéaire en $\gamma^{(2)}$, on observe ici la non-linéarité de la variation de $\frac{n_{-1}}{n_1-n_{-1}}$ en fonction de $\gamma^{(2)}$ et $\gamma^{(1)}$. Ceci découle du rôle de relais joué par le sous-niveau $m=0$ dans la transition collisionnelle $m=1 \rightarrow m=-1$. Deux collisions successives sont mises en jeu dans le passage de $m=1$ à $m=-1$ par l'intermédiaire du sous-niveau $m=0$. Le signal de double résonance optique est proportionnel à n_1 ou n_{-1} selon la polarisation relative du laser sonde et du laser saturant. On

obtient donc : $\mathcal{R} = \dfrac{\mathcal{J}_\perp}{\mathcal{J}_\parallel - \mathcal{J}_\perp} = \dfrac{n_{-1}}{n_1 - n_{-1}}$.

Dans le cas où $\gamma^{(1)}$ et $\gamma^{(2)} \ll \gamma_b$, l'expression de $\mathcal{R}$ se réduit à :

$$\mathcal{R} = \frac{\gamma^{(1)}}{2\gamma_b} - \frac{\gamma^{(2)}}{6\gamma_b} - \frac{\beta_b}{3\gamma_a} \quad . \tag{82}$$

4.32 Analyse des données. Les expressions (80) et (82) indiquent que $\mathcal{R}$ prend une valeur négative $\mathcal{R}\,(p=0) = -\dfrac{\beta_b}{3\gamma_a}$ à pression nulle. Ceci est conforme aux observations. Par ailleurs la variation calculée de $\mathcal{R}$ en fonction de la pression est compatible avec les résultats expérimentaux (Fig. 16) si on suppose que $\dfrac{\beta_b}{3\gamma_a}$ décroît et tend vers 0 quand la pression augmente. Pour réaliser cette condition nous faisons l'hypothèse que des collisions inélastiques (quenching) affectent le taux de relaxation γ_a du niveau $5d[1/2]_0$. La variation de γ_a et de $\mathcal{R}$ en fonction de la pression s'écrit alors :

$$\gamma_a = \gamma_a^0\,(1 + bp)$$

$$\mathcal{R}(a,b\,;\,p) = ap + \frac{\mathcal{R}(a,b\,;\,0)}{1 + bp} \tag{83}$$

où le paramètre b désigne le nombre de processus inélastiques par durée de vie du niveau $5d[1/2]_0$ à 1 Torr, et où le paramètre a est relié aux sections efficaces de collisions de désorientation et de désalignement $\sigma^{(1)}$ et $\sigma^{(2)}$ par les relations suivantes :

- polarisation rectiligne :

$$a = \frac{1}{3\gamma_b}\,\frac{N}{P}\,\bar{v}_r\,\sigma^{(2)} \tag{84}$$

- polarisation circulaire :

$$a = \frac{1}{\gamma_b}\,\frac{N}{P}\,\bar{v}_r\left(\frac{\sigma^{(1)}}{2} - \frac{\sigma^{(2)}}{6}\right) \quad . \tag{85}$$

En minimisant l'écart entre courbe théorique et points expérimentaux, nous déterminons b , $\sigma^{(2)}$, $\sigma^{(1)}/\sigma^{(2)}$. Les valeurs obtenues sont réunies dans le Tableau 2.

	He	Ne	Ar
b Torr^{-1}	23 ± 7	17 ± 5	18 ± 6
$\sigma^{(2)}$ $\mathring{A}^2$	22 ± 2	26 ± 2	88 ± 6
$\sigma^{(1)}/\sigma^{(2)}$	1.24 ± .06	1.16 ± .06	1.13 ± .04

Tableau 2

Les courbes représentatives de la fonction $\mathcal{R}(a,b\,;p)$ et les droites de pente a sont tracées sur la Figure 16.

Par ailleurs, de la mesure du paramètre b et de celle du rapport $\mathcal{R}$ à pression de perturbation nulle, il résulte une détermination de la section efficace des collisions qui dépeuplent le niveau $5d[1/2]_0$. On a : $\mathcal{R}\,(p=0) = -\dfrac{\beta_b}{3\gamma_a^0}$ d'après les expressions (80) et (82). Portant dans cette expression la mesure de $\mathcal{R}\,(p=0) \cong -.1$ et la valeur théorique[68] de $\beta_b = .23\ 10^6\ s^{-1}$, on obtient $\gamma_a^0 = .7\ 10^6\ s^{-1}$. Le taux de collisions inélastiques par Torr vaut $\gamma_a^0\ b$. Nous avons porté dans le Tableau 3 les valeurs ainsi obtenues pour la section efficace des collisions inélastiques dans le niveau $5d[1/2]_0$.

	He	Ne	Ar
σ $\mathring{A}^2$	38 ± 10	53 ± 10	84 ± 25

Tableau 3

4.33 Discussion de l'hypothèse de dépeuplement collisionnel du niveau $5d[1/2]_0$. Nous ne disposons pas de résultats théoriques ou expérimentaux à confronter à nos mesures du Tableau 3. On peut seulement noter que les plus proches voisins du niveau $5d[1/2]_0$ sont le $5d[1/2]_1$ à 215 cm^{-1} au-dessus et le $6p[3/2]_2$ à 559 cm^{-1} au-dessous. Ces distances relativement importantes sont défavorables aux transitions induites par collisions mais des transferts collisionnels dans le xénon entre niveaux distants de 1000 cm^{-1} ont déjà été observés[54] .

La mesure du paramètre de saturation sur la transition $5d[1/2]_0$ - $6p[1/2]_1$ offre une possibilité expérimentale supplémentaire de déterminer la variation de γ_a en fonction de la pression. (Le paramètre de saturation est défini par $S = \frac{\mu_{ab}^2 E^2}{\gamma \gamma_{ab}}$ où $2\gamma^{-1} = (\gamma_a^{-1} + \gamma_b^{-1})$). Pour obtenir le paramètre de saturation on mesure :

- l'intensité I_F du faisceau laser après traversées successives du tube à décharge allumé, puis d'un atténuateur de coefficient A ;
- l'intensité I_f du faisceau laser après traversées successives de l'atténuateur, puis du tube à décharge allumé ;
- l'intensité I_0 du faisceau laser après traversées du tube éteint et de l'atténuateur.

Le paramètre de saturation est lié à ces quantités par la relation :

$$S = (x-1)/(1-\frac{x}{A}) \quad \text{où} \quad x = [\mathrm{Ln}(I_f/I_0)/\mathrm{Ln}(I_F/I_0)]^2 \quad . \qquad (86)$$

Soient S_0 , γ_a^0 , γ_{ab}^0 les valeurs respectives de S , γ_a , γ_{ab} dans le xénon pur à la pression de 10 mT . On note que $\gamma_a^0 << \gamma_b$ de sorte que $S_0 \sim \frac{\mu_{ab}^2 E^2}{2\gamma_a^0 \gamma_{ab}^0}$. On a porté sur la Figure 17 les courbes de variation de

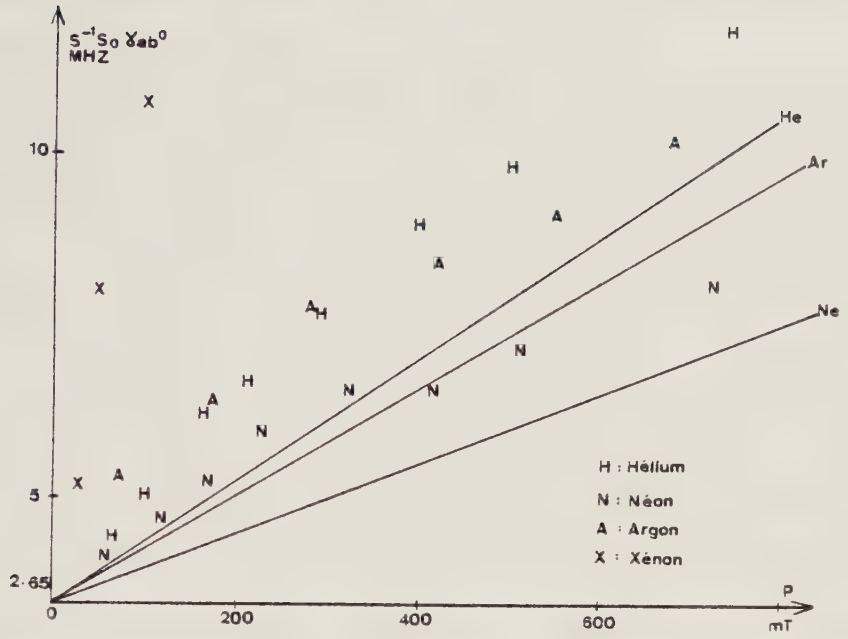


Fig. 17 :

Les droites représentent les variations de γ_{ab} en fonction de la pression des différents gaz étrangers. Les lettres représentent les points de mesure du paramètre de saturation. En présence de gaz étranger, la pression de xénon est maintenue à 10 mT .

$S^{-1} S_0 \gamma_{ab}^0 \sim \frac{\gamma}{2\gamma_a^0} \gamma_{ab}$ et de γ_{ab} en fonction de la pression de gaz étranger. Il apparaît que $S^{-1} S_0 \gamma_{ab}^0$ suit approximativement la variation de γ_{ab} en fonction de la pression, ce qui indique que $\gamma / 2\gamma_a^0$ est constant et voisin de l'unité. Il semble donc que γ_a est indépendant de la pression contrairement à ce que nous avons supposé dans le paragraphe précédent. Cependant les résultats de la mesure de S sont sujets à caution. Ainsi, au moins dans le cas de l'argon et en l'absence de dépeuplement de $5d[1/2]_0$ par collisions inélastiques, les collisions élastiques devraient provoquer une augmentation apparente de γ et donc de S^{-1}, avec la pression, en éjectant les atomes de la région de l'espace de vitesse excitée par le laser saturant. Or cela n'apparaît pas

sur la courbe expérimentale.

L'hypothèse du dépeuplement collisionnel du niveau $5d[1/2]_0$ a été avancée pour expliquer la disparition, lorsque la pression augmente, de la contribution au signal des atomes du niveau $6p[1/2]_1$, issus par émission spontanée du niveau $5d[1/2]_0$ où ils ont été excités par le laser saturant. Le schéma suivant pourrait fournit une explication de rechange. Supposons qu'une pression de gaz étranger de quelques dizaines de millitorrs suffise pour thermaliser la distribution de vitesse des atomes sélectionnés par le laser saturant dans le niveau $5d[1/2]_0$ dont la durée de vie est longue. Ces atomes qui alimentent par émission spontanée le niveau $6p[1/2]_1$ devraient contribuer au signal de double résonance optique par un fond négatif de largeur Doppler. Comme nous n'observons pas de fond, nous supposons qu'il est compensé par une composante positive, de largeur Doppler également, due à un effet d'emprisonnement de radiation résiduel dans le xénon (Fig. 18). Au total, le

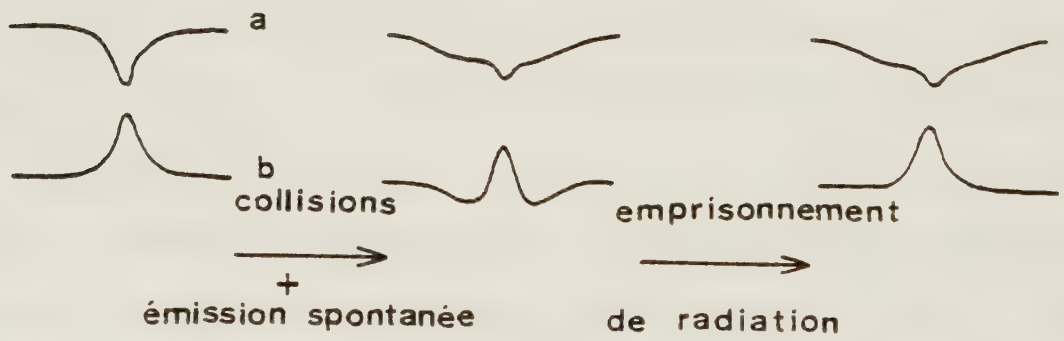


Fig. 18 : Distribution de vitesse longitudinale des atomes excités dans les états a et b .

signal détecté se réduit à la contribution des seuls atomes excités par

le laser saturant dans le niveau $6p[1/2]_1$, dès que la pression de gaz étranger dépasse quelques dizaines de mT . Nous réinterprétons alors les sections efficaces du Tableau 3 comme des sections efficaces effectives σ_{eff} de rétablissement de la distribution de vitesse d'équilibre thermique. Le rapport des masses de l'atome actif et du perturbateur donne l'ordre de grandeur du nombre de collisions élastiques Xe-He nécessaires pour assurer le retour à l'équilibre thermique des atomes de xénon sélectionnés par le laser. La section efficace élastique σ_{el} déduite de la valeur de σ_{eff} donnée par le Tableau 3 est donc de l'ordre de $\frac{m_{Xe}}{m_{He}} \times \sigma_{eff} = 950\ \mathring{A}^2$, chiffre bien trop élevé par rapport à la section efficace cinétique proche de $30\ \mathring{A}^2$ (Article 1). Nous sommes donc conduits à rejeter ce schéma qui explique la variation brusque de $\mathcal{R}$ à basse pression par un effet combiné des collisions élastiques et de l'emprisonnement de radiation.

Malgré l'incertitude qui demeure dans l'explication de la disparition de la composante négative de $\mathcal{R}$, les valeurs de $\sigma^{(2)}$, $\sigma^{(2)}/\sigma^{(1)}$ sont assez fiables car elles sont surtout sensibles aux points expérimentaux obtenus aux pressions les plus élevées et dépendent donc peu du mécanisme de cette disparition.

4.34 Effet de changement de vitesse. La différence de largeur observée entre le signal d'absorption saturée en polarisations parallèles et en polarisations croisées dans le cas Xe-Ar est attribuée aux changements de vitesse collisionnels. Comme nous constatons que la différence de largeur est indépendante de la pression du gaz étranger et que le rapport signal/bruit ne nous permet pas de distinguer un profil

expérimental $I_{\perp}(\Delta_{bc})$ ou $I_{\parallel}(\Delta_{bc})$ d'une courbe de Lorentz, nous faisons l'hypothèse que le noyau de collision qui caractérise la transition entre sous-niveaux Zeeman est aussi une fonction de Lorentz (Article 5). Nous déduisons de la comparaison des largeurs de $I_{\perp}(\Delta_{bc})$ et de $I_{\parallel}(\Delta_{bc})$ le changement de vitesse moyen : $\Delta u = 8 \pm 3$ m/s . Nous rappelons qu'aucun changement de vitesse n'a été observé dans le cas des mélanges Xe-He et Xe-Ne .

5. COMPARAISON AVEC LES PREVISIONS THEORIQUES.

5.1 Interaction à longue portée.

La section efficace de désalignement a été calculée par de nombreux auteurs[77-80] dans les approximations suivantes :

- La dépolarisation est due à une interaction dipole-dipole induit entre l'atome actif et le perturbateur ;

- le mouvement de translation peut être décrit dans l'approximation semi classique (Article 7) ;

- les partenaires de la collision ne sont pas déviés au cours de l'interaction. Ils suivent une trajectoire rectiligne.

Par résolution numérique on a obtenu [80] :

$$\sigma^{(2)} = .62 \frac{\langle v^{3/2} \rangle}{\langle v \rangle} \left(\frac{3}{4} \frac{\alpha |\alpha_b|}{\varepsilon_0 \hbar} \right)^{2/5} \qquad (87)$$

où α est la polarisabilité de l'atome perturbateur dans l'état fondamental ; α_b est l'élément de matrice réduit de l'opérateur de polarisation de l'atome actif

$$\hat{\alpha} = e^2 \left\{ 3 \left(\sum_i z_i \right)^2 - \left(\sum_i \vec{r}_i \right)^2 \right\}$$

qui est évalué dans l'état excité ; le facteur de moyenne sur les vitesses est $\frac{\langle v^{3/5} \rangle}{\langle v \rangle} = .93 \left(\frac{\mu}{2kT} \right)^{1/5}$.

Les éléments de matrice réduit de $\hat{\alpha}$ dans la base $|L\ S\ J\ M\rangle$ sont

donnés dans le Tableau 4 pour un niveau $J=1$:

$J=1$	$^3D_1$	$^3P_1$	$^3S_1$	$^1P_1$
$^3D_1$	$-(\frac{147}{250})^{1/2}x$	$(\frac{162}{100})^{1/2}y$	$-(\frac{24}{25})^{1/2}x$	0
$^3P_1$	$(\frac{162}{100})^{1/2}y$	$-(\frac{3}{10})^{1/2}x$	0	0
$^3S_1$	$-(\frac{24}{25})^{1/2}$	0	0	0
$^1P_1$	0	0	0	$(\frac{12}{10})^{1/2}x$

Tableau 4

où $x = e^2 (-\langle r^2\rangle_{5p} + \langle r^2\rangle_{6p}) = 76.6\ a_0^2 e^2$,

$y = e^2 (\langle r^2\rangle_{5p} + \langle r^2\rangle_{6p}) = 89.5\ a_0^2 e^2$.

Les rayons carrés moyens ont été calculés par M. Aymar[81] . Par ailleurs on utilise le développement de $6p[1/2]_1$ sur la base $|L\ S\ J\ M\rangle$ obtenu par Liberman[82].

On obtient de la sorte :

$$|\alpha_b| = 9.45\ a_0^2 e^2 \quad .$$

La polarisabilité des gaz rares à l'état fondamental a été déterminée par Dalgarno et Kingston[83] . Les sections efficaces de désalignement calculées suivant ce schéma sont portées dans le Tableau 5.

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
$\alpha\ a_0^3$	1.38	2.66	11.08	11.73	27.29
$\sigma^{(2)}$ Å^2	23	40	80	105	135

Tableau 5

L'accord avec les résultats expérimentaux (Tableau 2) est bon dans le cas des mélanges Xe-He et He-Ar . Par contre la section efficace expérimentale est sensiblement plus petite que la section efficace théorique pour le mélange Xe-Ne .

Le rapport $\sigma^{(1)}/\sigma^{(2)}$ a également été calculé dans le cadre des approximations de l'interaction dipole-dipole et de la trajectoire rectiligne. Il vaut 1.12 pour un niveau de $J=1$ [78,79]. Nos mesures sont en bon accord avec ce chiffre dans le cas des collisions Xe-Ne et Xe-Ar . Nous obtenons un chiffre un peu trop élevé dans le cas des collisions Xe-He.

Nous ne connaissons que deux publications[84,85] rapportant des mesures de sections efficaces de dépolarisation dans la configuration $5p^5 6p$ du xénon. Dans les deux cas la technique d'effet Hanle a été utilisée. La première expérience[84] a permis de déterminer la section efficace de désalignement, en xénon pur, de différents niveaux de la configuration. En particulier, pour un niveau de $J=1$, le $6p[3/2]_1$, le résultat expérimental est en bon accord avec la valeur calculée par l'expression (87). Le second travail[85] présente la mesure de la désorientation du niveau $6p[1/2]_1$, par des collisions Xe-Xe et des collisions Xe-He . La valeur de $\sigma^{(1)}$ dans le mélange Xe-He (120 ± 30 Å^2) est en désaccord avec notre mesure (27 ± 2 Å^2) et avec le calcul (26 Å^2) . La section efficace de désalignement n'a pu être mesurée en raison d'un phénomène parasite demeuré inexpliqué [86].

5.2 Interaction à courte portée.

Le bon accord que nous obtenons entre nos valeurs expérimentales et le calcul du §.5.1 n'est pas suffisant pour conclure que la dépolarisation est produite par l'interaction à longue portée. Comme c'est souvent le cas dans l'étude spectroscopique des collisions atomiques[78,80,87], un test plus probant de la forme du potentiel serait de mesurer la variation des sections efficaces en fonction de la température.

Dans l'Article 5, nous nous sommes appuyés sur le faible poids statistique du moment orbital électronique $L=1$ dans l'état $6p[1/2]_1$, pour conclure à la petitesse de la contribution de l'interaction à courte portée dans les sections efficaces mesurées, contribution estimée à 1/4 environ de la section efficace cinétique. Ce résultat reposait sur la description de l'état $6p[1/2]_1$ comme un mélange statistique d'états $|L\ S\ J\rangle$ de $L=0$ et $L=1$, non couplés. Or l'état $6p[1/2]_1$ doit plutôt être considéré comme une superposition d'états entre lesquels le couplage est fort par rapport à l'interaction dépolarisante : la distance entre les états de Racah $|j\ K\ J\rangle$ obtenus à partir des états $|L\ S\ J\rangle$ est très grande par rapport aux déplacements relatifs des niveaux par la collision. La base des états de Racah est base de vecteurs propres du système et la conservation des coordonnées des états de Racah dans la base $|L\ S\ J\rangle$ impose un lien entre les états de $L=0$ et ceux de $L=1$. Par cette voie les états $L=1$ entraînent dans leur dépolarisation ceux de $L=0$. La dépolarisation due à l'interaction à courte portée doit donc être évaluée à partir du potentiel exprimé dans la base $|j\ K\ J\rangle$.

Nous faisons l'hypothèse d'un potentiel de la forme[78] :

$$V(\vec{R},\vec{J}) = V_0(R)\,\mathbf{1} - V^{(2)}_{JJ}(R)\ {}^{JJ}T^{(2)}_0$$

où $T^{(2)}_0$ est l'opérateur tensoriel irréductible de rang 2 :

$${}^{JJ}T^{(2)}_0 = \sum (-)^{j-m} \langle J\ J\ m-m|20\rangle\ |J\ m\rangle\ \langle J\ m|\ .$$

L'état $|j\,K\,J\rangle$ se décompose sous la forme :

$$|j\,K\,J\rangle = \sum_{LS} c^{jKJ}_{LS}\ |L\ S\ J\rangle\ .$$

Par ailleurs les éléments de matrice réduits du potentiel dans la base $|L\ S\ J\rangle$ peuvent être calculés à partir des éléments de matrice réduits dans la base découplée $|L\rangle|S\rangle$. On en déduit finalement :

$$V^{(2)}_{JJ}(R) = \sum_{LSJ} c^{jKJ}_{LS}\ c^{jKJ*}_{L'S}\ (2J+1)\ (-)^{L'+S+J} \begin{Bmatrix} J & 2 & J \\ L & S & L' \end{Bmatrix} V^{(2)}_{LL'}(R)\ .$$

En ne conservant que les composantes de $L=0$ et $L=1$ on obtient pour l'état $6p[1/2]_1$:

$$V^{(2)}_{JJ}(R) = V^{(2)}_{LL}(R) \times -.09 \quad \text{où} \quad L = J = 1\ .$$

Si on décrit par un potentiel en $1/R^n$ l'interaction fortement répulsive qui règne à courte distance interatomique, la section efficace de désorientation correspondante est de l'ordre de

$$\sigma^{(1)} \sim (.09\ |V^{(2)}_{LL}(R)|\ /\ |V^{(0)}(R)|)^{2/n-1}\ \sigma_0/2 \quad \text{où} \quad L=1$$

et où σ_0 , section efficace totale de la diffusion élastique produite par la partie isotrope $V^{(0)}(R)$ du potentiel, est voisine du double de la section efficace cinétique. Il apparaît que $\sigma^{(1)}$ dépend d'autant moins du poids de la composante de $L=1$ dans l'état atomique, que n est plus élevé. Pour un potentiel de sphère dure, conçu comme la limite

du potentiel en $1/R^n$ quand $n \to \infty$, on a $\sigma^{(1)} \sim \sigma_0/2$.

Nous exposons dans l'Appendice B le calcul de $\sigma^{(1)}$ et de $\sigma^{(2)}$ pour un potentiel de sphère dure dans l'approximation adiabatique avec J=1. Nous appliquons ce modèle aux collisions Xe-He, Xe-Ne et Xe-Ar, en adoptant pour rayon de la sphère dure la somme des rayons atomiques tabulés dans la Ref. (80). Les sections efficaces de dépolarisation par sphère dure sont portées sur le Tableau 6. Leur comparaison aux valeurs

	He	Ne	Ar
$\sigma^{(2)}/\text{Å}^2$	25.	27.	33.
$\sigma^{(1)}/\sigma^{(2)}$	1.15	1.15	1.15

Tableau 6

expérimentales (Tableau 2) suggère que la contribution de l'interaction à courte portée est grande dans les collisions Xe-He et Xe-Ne, mais il est difficile de préciser comment, dans la section efficace, se compose cette contribution avec celle de l'interaction à longue portée d'importance similaire (Tableau 5). Par ailleurs, le rapport $\sigma^{(1)}/\sigma^{(2)}$, calculé dans le modèle de sphère dure, est en meilleur accord avec la valeur expérimentale dans le cas des collisions Xe-He. Au vu des valeurs théoriques et expérimentales des sections efficaces, on conclut par contre à la prépondérance de l'interaction à longue portée dans les collisions Xe-Ar.

5.3 Changement de vitesse.

L'interaction à courte portée s'accompagne de changements de vitesse importants (Article 1) qui devraient élargir le signal $I_\perp(\Delta_{bc})$ par rapport

à $I_{\parallel}(\Delta_{bc})$ (le changement de vitesse le plus probable dans une collision élastique Xe-He est .28 u).

Or, précisément dans les mélanges Xe-He et Xe-Ne , nous n'avons pas observé de différence de largeur entre $I_{\perp}(\Delta_{bc})$ et $I_{\parallel}(\Delta_{bc})$. Compte tenu des incertitudes expérimentales, le changement de vitesse est inférieur à .03 u .

Deux hypothèses peuvent être avancées pour justifier l'absence de changement de vitesse :

- la contribution des collisions dans la région répulsive est faible parce que l'anisotropie $V_{LL}^{(2)}(R) / V_0(R)$ est très petite dans cette région ;

- la contribution des collisions dépolarisantes avec changement de vitesse est plus petite que ne le laisse prévoir un calcul réalisé dans l'approximation de la trajectoire rectiligne.

Il est peu vraisemblable que l'anisotropie soit aussi petite que l'exigerait la première hypothèse. La seconde hypothèse n'est pas satisfaisante non plus car les changements de vitesse tendent à augmenter le taux de dépolarisation comme l'illustre le calcul de l'Appendice B réalisé dans l'approximation adiabatique. L'absence d'élargissement de $I_{\perp}(\Delta_{bv})$ par rapport à $I_{\parallel}(\Delta_{bc})$ reste donc inexpliqué.

De nouvelles investigations tant théoriques (cf. Article 7) qu'expérimentales sont nécessaires pour éclaircir ce point. Sur le plan expérimental, on doit se placer dans des conditions favorables à l'observation des changements de vitesse. Pour ce faire deux améliorations peuvent être apportées par rapport à notre expérience :

- choix d'un atome actif beaucoup plus léger que l'atome perturbateur ;

- choix de transitions produisant un signal beaucoup plus étroit que le profil inhomogène. La largeur du signal est $\gamma_{ab} + \frac{k'}{k}\gamma_{bc}$, celle du profil homogène est $k'u$. Il faut donc choisir $\frac{\gamma_{ab}}{k'} + \frac{\gamma_{bc}}{k}$ le plus petit possible.

Le néon satisfait ces deux prescriptions. Il peut être étudié en présence de perturbateurs tels que Kr et Xe, beaucoup plus lourds que lui. Par ailleurs, des transitions dans le visible et le très proche infrarouge[89,91], répertoriées dans le tableau 7, permettent d'obtenir un signal suffisamment étroit.

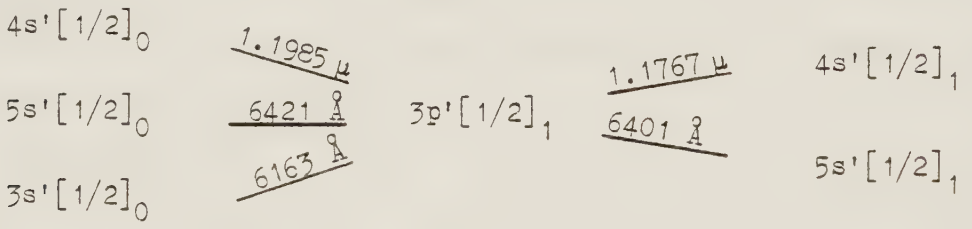


Tableau 7

Les raies infrarouges sont des raies laser du néon, ce qui faciliterait la réalisation expérimentale et les raies visibles tombent dans le domaine de fonctionnement des lasers à colorant.

Appendice A : SYMETRIES DE LA RELAXATION COLLISIONNELLE DE LA MATRICE DENSITE ATOMIQUE.

Nous donnons l'équation générale de relaxation de la matrice densité sous l'effet des collisions dépolarisantes, puis nous obtenons quelques propriétés qui découlent des symétries des amplitudes de diffusion et de celles des distributions de vitesse. Il ne s'agit pas ici d'examiner la dynamique des collisions dépolarisantes dont quelques aspects sont discutés dans l'Article 7 et l'Appendice B.

A.1 Equation de relaxation.

Les collisions dépolarisantes se rangent dans la rubrique des "processus de transition collisionnelle quasi-élactique" envisagés en I.§.5.33. La relaxation des éléments de matrice correspondants est décrite par l'équation[10] :

$$\left.\frac{\partial \rho_{mm'}}{\partial t}(\vec{v})\right|_{coll} = - \sum_{m''m'''} \left[\Gamma^{m''m'''}_{mm'}(\vec{v})\ \rho_{m''m'''}(\vec{v}) - \int W^{m''m'''}_{mm'}(\vec{v}',\vec{v})\ \rho_{m''m'''}(\vec{v}')d\vec{v}' \right] \tag{A-1}$$

où

$$\Gamma^{m''m'''}_{mm'}(\vec{v}) = N \int d\vec{v}_p\ W_p(\vec{v}_p)\ \frac{2\pi\hbar}{i\mu}\left(f_{m''m}(\vec{v}_r,\vec{v}_r)\ \delta_{m'''m'} - f^{*}_{m'''m'}(\vec{v}_r,\vec{v}_r)\ \delta_{m''m}\right) \tag{A-2}$$

$$W^{m''m'''}_{mm'}(\vec{v}',\vec{v}) = N \int d^3v_r\ d^3v'_r\ v_r^{-1}\ \delta(v'_r-v_r)\ \delta\left(\vec{v}'-\vec{v}-\frac{\mu}{m}(\vec{v}'_r-\vec{v}_r)\right) \times W_p(\vec{v}'-\vec{v}'_r)\ f_{m''m}(\vec{v}'_r,\vec{v}_r)\ f^{*}_{m'''m'}(\vec{v}'_r,\vec{v}_r) \quad . \tag{A-3}$$

L'état atomique interne est désigné par le nombre magnétique m . Pour définir les amplitudes de diffusion $f_{mm'}(\vec{v}'_r,\vec{v}_r)$ un axe de quantification $\hat{A}$ est fixé. Il s'ensuit que l'amplitude de diffusion dépend de la direction de $\vec{v}'_r$ et de $\vec{v}_r$ par rapport à $\hat{A}$ ainsi que de la direction relative de $\vec{v}'_r$ et $\vec{v}_r$. Les propriétés de rotation des amplitudes de diffusion permettent de la factoriser en une partie "géométrique", sensible à la direction de $\hat{A}$, et une partie "physique" qui ne dépend que de la direction relative de $\vec{v}'_r$ et $\vec{v}_r$. On obtient :

$$f_{mm'}(\vec{v}'_r,\vec{v}_r,\hat{A}) = \sum_{MM'} \mathcal{D}^{j*}_{mM}(\mathcal{R}')\, \mathcal{D}^{j}_{m'M'}(\mathcal{R})\, f^{hel}_{MM'}(v_r,\mathcal{R}'') \qquad (A\text{-}3)$$

où $\mathcal{R} = (\varphi_{v_r},\theta_{v_r},0)$ et $\mathcal{R}' = (\varphi_{v'_r},\theta_{v'_r},0)$ sont les rotations qui amènent respectivement $\vec{v}_r$ et $\vec{v}'_r$ le long de $\hat{A}$, où $\mathcal{R}''$ est la rotation qui amène $\vec{v}_r$ sur $\vec{v}'_r$, et où $f^{hel}_{MM'}(v_r,\mathcal{R}'')$ est l'amplitude de diffusion dans une représentation où l'axe de quantification est le long de $\vec{v}'_r$ dans la voie d'entrée et le long de $\vec{v}_r$ dans la voie de sortie (représentation d'hélicité, voit Article 7).

Dans les études de collisions dépolarisantes, par des méthodes de spectroscopie hertzienne, les atomes actifs sont excités uniformément sur toute la largeur de la distribution de vitesse d'équilibre et toutes les classes de vitesse contribuent également au signal. Il en résulte une invariance globale par rotation du processus de collision dépolarisante, dont les conséquences sont clairement mises en évidence par un développement de l'opérateur densité atomique sur une base d'opérateurs tensoriels irréductibles du groupe de rotation [77] . Dans les expériences de spectroscopie laser non linéaire qui nous intéressent,

la sélection de vitesse à l'excitation et à la détection fait disparaître ces propriétés d'invariance. Cependant nous adoptons la représentation des opérateurs tensoriels irréductibles afin de faciliter la comparaison avec les études en spectroscopie hertzienne. On examine donc l'évolution collisionnelle des composantes $\rho_q^k(\vec{r},\vec{v},t)$ définies par :

$$\rho_q^k(\vec{r},\vec{v},t) = \sum_{mm'} (-)^{j-m'} \begin{pmatrix} j & h & j \\ -m' & q & m \end{pmatrix} \sqrt{2k+1}\ \rho_{mm'}(\vec{r},\vec{v},t) \quad . \tag{A-4}$$

De l'équation A-1 on déduit alors l'équation de relaxation de $\rho_q^k(\vec{v})$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_q^k \Big|_{coll} = - \sum_{k'q'} \left(\Gamma_{q'q}^{k'k}(\vec{v})\ \rho_{q'}^{k'}(\vec{v}) - \int W_{q'q}^{k'k}(\vec{v}',\vec{v})\ \rho_{q'}^{k'}(\vec{v}')\ d\vec{v}' \right) \tag{A-5}$$

où :

$$\Gamma_{q'q}^{k'k}(\vec{v}) = N \int d^3v_p\ W_p(\vec{v}_p) \sum_{Mc} \sqrt{2k+1}\ \sqrt{2k'+1}\ (2c+1) \begin{pmatrix} j & j & c \\ M & -M & 0 \end{pmatrix} \times \frac{2\pi}{i\mu}$$

$$\begin{Bmatrix} k & k' & c \\ j & j & j \end{Bmatrix} \mathcal{D}_{Q0}^{c*}(\mathcal{R})\ (-)^{M+j} \left((-)^q \begin{pmatrix} k' & k & c \\ q' & -q & Q \end{pmatrix} f_{MM}^{hel}(v_r,0) \right. \tag{A-6}$$

$$\left. - (-)^{q'} \begin{pmatrix} k & k' & c \\ -q & q' & Q \end{pmatrix} f_{MM}^{hel*}(v_r,0) \right)$$

et

$$W_{q'q}^{k'k}(\vec{v}',\vec{v}) = N \int d^3v_r\ d^3v_r'\ \delta(\vec{v}'-\vec{v}-\vec{Y})\ W_p(\vec{v}_p')\ \delta(v_r-v_r')\ v_r^{-1}$$

$$\times \sum_{MM'} \mathcal{D}_{q'-Q'}^{k'*}(\mathcal{R}')\mathcal{D}_{q-Q}^{k}(\mathcal{R})\ (-)^{M+M''} \begin{pmatrix} j & k & j \\ M & Q & -M' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j & k' & j \\ M'' & Q' & -M''' \end{pmatrix}$$

$$\sqrt{2k+1}\ \sqrt{2k'+1}\ f_{M''M}^{hel}(v_r,\mathcal{R}'')\ f_{M'''M'}^{hel*}(v_r,\mathcal{R}'') \quad . \tag{A-7}$$

Un changement de direction de l'axe de quantification entraîne une transformation des fonctions $\Gamma_{q'q}^{k'k}(\vec{v})$ et $W_{q'q}^{k'k}(\vec{v}',\vec{v})$ suivant la relation :

$$\left[O^{k'k}_{q'q}\right]_{\hat{A}} = \sum_{q''q'''} \mathcal{D}^{k}_{qq''}(\Omega)\, \mathcal{D}^{k'*}_{q'q'''}(\Omega)\, \left[O^{k'k}_{q'''q''}\right]_{\hat{A}'} \qquad (A\text{-}8)$$

où Ω est la rotation qui amène l'axe de quantification $\hat{A}'$ sur $\hat{A}$, et $\left[O^{k'k}_{q'q}\right]_{\hat{A}}$ désigne $r^{k'k}_{q'q}$ ou $w^{k'k}_{q'q}$, pour la direction $\hat{A}$ de l'axe de quantification.

A.2 Bilan détaillé.

Dans la représentation d'hélicité, l'amplitude de diffusion possède un développement en ondes partielles très analogue à celui de l'amplitude de diffusion élastique :

$$f^{hel}_{MM'}(v_r,\mathcal{R}'') = \frac{(-)^{M-M'}}{2iK} \sum_{J} (2J+1)\, (S^{J}_{MM'} - \delta_{MM'})\, \mathcal{D}^{*J}_{MM'}(\mathcal{R}'') \qquad (A\text{-}9)$$

où K est le module du vecteur d'onde atomique et $S^{J}_{MM'}$ est un élément de matrice S associé à l'onde partielle de moment cinétique total J.

La symétrie par renversement du temps s'écrit :

$$S^{J}_{MM'} = S^{J}_{-M'-M} \quad . \qquad (A\text{-}10)$$

Transportant cette relation dans l'expression de l'amplitude de diffusion on obtient :

$$f^{hel}_{MM'}(v_r,\mathcal{R}'') = f^{hel}_{-M'-M}(v_r,\mathcal{R}''^{-1})\, (-)^{M-M'} \quad . \qquad (A\text{-}11)$$

A l'aide de cette relation, et en notant que $W_p(\vec{v}'_p)\, W(\vec{v}') = W_p(\vec{v}_p)\, W(\vec{v})$, on obtient :

$$w^{k'k}_{q'q}(\vec{v}',\vec{v})\, W(\vec{v}') = w^{kk'}_{-q'-q}(\vec{v},\vec{v}')\, W(\vec{v})\, (-)^{k+k'+q+q'} \quad . \qquad (A\text{-}12)$$

Cette équation exprime le principe du bilan détaillé dans les collisions dépolarisantes.

A.3 Relaxation d'une distribution de vitesse d'équilibre thermique.

Nous supposons que les atomes sont excités uniformément sur toute la largeur de la distribution de vitesse. Alors, à l'instant initial t_0 , les multipoles s'écrivent :

$$\rho_q^k(\vec{v},t_0) = \rho_q^k(t_0)\ W(\vec{v}) \quad .$$

En transportant cette relation dans l'Eq. A-5 et en appliquant la relation de bilan détaillé on obtient, à l'instant initial :

$$\frac{\partial}{\partial t}\,\rho_q^k(\vec{v},t_0)\Big|_{coll} = \sum_{k'q'} \Big[-\Gamma_{q'q}^{k'k}(\vec{v}) + \int W_{-q'-q}^{kk'}(\vec{v},\vec{v}')d\vec{v}'(-)^{k+k'+q+q'}\Big]\ W(\vec{v})\ \rho_{q'}^{k'}(t_0) \quad .$$

On peut vérifier, en utilisant les équations (A-6) et (A-7) que le terme entre crochets ne s'annule pas en général et qu'il dépend de $\vec{v}$. Il s'ensuit que la relaxation des multipoles s'accompagne d'une déformation de leur distribution de vitesse même lorsqu'il s'agit d'une distribution de vitesse d'équilibre thermique. C'est seulement pour le multipole $k=0$, lorsqu'il est seul excité, que le terme entre crochets s'annule. La dépendance en $\vec{v}$ de la relaxation résulte de l'anisotropie de la distribution de vitesse relative pour chaque valeur fixée de la vitesse de l'atome actif. Cette anisotropie se manifeste dans les équations A-6 et A-7 par les fonctions $W_p(\vec{v}-\vec{v}_r)$ et $W_p(\vec{v}'-\vec{v}_r')$.

A.4 Approximation de la symétrie sphérique de la distribution de vitesse relative.

Dans les expériences de spectroscopie hertzienne, les atomes sont excités uniformément sur toute la largeur de la distribution de vitesse.

Il est donc proportionnel à : $\int \rho_q^k(\vec{v})\, d\vec{v}$. On fait en général l'hypothèse que la distribution de vitesse des multipoles reste celle de l'équilibre thermique au cours de la relaxation, ce qui, d'après le paragraphe précédent, requiert en toute rigueur que la distribution de vitesse relative soit isotrope. En posant $\rho_q^k(\vec{v},t) = \rho_q^k(t)\, W(\vec{v})$, on obtient alors l'équation de relaxation :

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_q^k(t)\Big|_{coll} = -\int d\vec{v}\, W(\vec{v}) \sum_{k'q'} [\Gamma_{q'q}^{k'k}(\vec{v}) - \int W_{-q-q}^{kk'}(\vec{v},\vec{v}')\,(-)^{k+k'+q+q'}\, d\vec{v}']\, \rho_{q'}^{k'}(t) \quad . \qquad (A\text{-}13)$$

En notant que $\int d\vec{v}\, W(\vec{v})\, W_p(\vec{v}_p) = W_r(\vec{v}_r)$ on peut effectuer les intégrations angulaires sur les directions de $\vec{v}_r$ et $\vec{v}_r'$ dans A-6 et A-7. Le premier terme à droite de l'Eq. A-13 se calcule directement et on obtient :

$$\int d\vec{v}\, W(\vec{v})\, \Gamma_{q'q}^{k'k}(\vec{v}) = \delta_{qq'}\,\delta_{kk'}\, N \int \frac{4v_r^3}{\bar{v}_r^2}\, W_r(v_r)\, \frac{1}{2j+1} \sum_M \frac{4\pi}{i\mu v_r}\, \mathrm{Im}\, f_{MM}^{hel}(v_r,0)\, dv_r \qquad (A\text{-}14)$$

où, d'après le théorème optique :

$$\frac{4\pi}{i\mu v_r}\, \mathrm{Im}\, f_{MM}^{hel}(v_r,0) = \sum_{M'} \int d\Omega_{v_r}\, |f_{MM'}^{hel}(v_r,\Omega_{v_r})|^2 \quad . \qquad (A\text{-}15)$$

On en tire, d'après l'Eq. A-9, une expression en fonction des éléments de matrice S :

$$\frac{4\pi}{i\mu v_r}\, \mathrm{Im}\, f_{MM}^{hel}(v_r,0) = \frac{\pi}{K^2} \sum_{M'} (2J+1)\, (S_{MM'}^J - \delta_{MM'})(S_{MM'}^{J*} - \delta_{MM'}) \quad . \qquad (A\text{-}16)$$

Pour évaluer le second terme à droite de l'Eq. A-13, on développe l'amplitude de diffusion dans l'Eq. A-7 à l'aide de l'Eq. A-9, puis, notant que $\mathcal{R}'' = \mathcal{R}'^{-1}\mathcal{R}$, on exprime $\mathcal{D}_{M''M}^{J*}(\mathcal{R}'')$ et $\mathcal{D}_{M'''M'}^{J'}(\mathcal{R}'')$ en fonction de $\mathcal{R}$ et $\mathcal{R}'$ suivant la relation :

$$\mathcal{D}_{MM'}^{J}(\mathcal{R}'') = \sum_{\mu} \mathcal{D}_{\mu M}^{J\infty}(\mathcal{R}')\, \mathcal{D}_{\mu M'}^{J}(\mathcal{R}) \quad . \qquad (A\text{-}17)$$

On obtient ainsi dans l'intégrand de l'Eq. A-16 un développement dont le terme générique contient le produit :

$$\mathcal{D}^{k}_{q-Q}(\mathcal{R})\,\mathcal{D}^{J*}_{\mu M}(\mathcal{R})\,\mathcal{D}^{J'}_{\mu' M'}(\mathcal{R})\,\mathcal{D}^{k'*}_{q'-Q'}(\mathcal{R}')\,\mathcal{D}^{J}_{\mu M''}(\mathcal{R}')\,\mathcal{D}^{J'*}_{\mu' M'''}(\mathcal{R}') \quad .$$

Après l'intégration sur $\vec{v}$ et $\vec{v}'$, seul ce terme dépend de la direction de $\vec{v}_r$ et $\vec{v}'_r$. Son intégration angulaire sur Ω_{v_r} et $\Omega_{v'_r}$ donne :

$$\int W(\vec{v}')\; W^{k'k}_{q'q}(\vec{v}',\vec{v})\; d\vec{v}'\; d\vec{v} = \delta_{kk'}\;\delta_{qq'} \times 4\pi \int \frac{v_r^3}{v_2^2}\, W_r(v_r)\, dv_r \times \frac{1}{K^2} \qquad \text{(A-18)}$$

$$\begin{pmatrix} j & k & j \\ M & Q & -M' \end{pmatrix}\begin{pmatrix} j & k' & j \\ M'' & Q' & 'M''' \end{pmatrix}\begin{pmatrix} J' & J & k \\ -M' & M'' & Q' \end{pmatrix}\begin{pmatrix} J' & J & k \\ -M''' & M'' & Q' \end{pmatrix}(2J'+1)(2J+1)$$

$$(S^{J*}_{M''M} - \delta_{M''M})(S^{J'}_{M'''M'} - \delta_{M'''M'}) \quad .$$

Finalement, l'équation (A-13) prend la forme :

$$\frac{\partial}{\partial t}\,\rho^{k}_{q}(t) = -\,\gamma^{(k)}\,\rho^{k}_{q}(t) \quad , \qquad \text{(A-19)}$$

où $\gamma^{(k)} = \dfrac{4N}{K^2} \times \int d^3v_r\; v_r\; W_r(\vec{v}_r) \sum_{JJ'} (2J+1) \sum_{MM'M''M'''}$

$$\left[\frac{\delta_{JJ'}\,\delta_{MM'}\,\delta_{M''M'''}}{2j+1} - \begin{pmatrix} j & k & j \\ M & Q & -M' \end{pmatrix}\begin{pmatrix} j & k & j \\ M'' & Q' & -M''' \end{pmatrix}\begin{pmatrix} J' & J & k \\ -M' & M & Q \end{pmatrix}\begin{pmatrix} J' & J & k \\ -M''' & M'' & Q' \end{pmatrix}(2J'+1)\right]$$

$$S^{J*}_{M''M}\; S^{J'}_{M'''M'} \quad .$$

C'est, dans la représentation d'hélicité, l'expression du taux de relaxation multipolaire observé dans les expériences de type effet Hanle[78] .

A.5 Approximation de la symétrie cylindrique de la distribution de vitesse relative.

Dans les expériences de spectroscopie laser non linéaire, on excite uniformément sur toute la distribution de vitesse radiale les atomes de même vitesse longitudinale (le long de la direction des faisceaux laser). De même, tous les atomes de même vitesse longitudinale contribuent également au signal qui est proportionnel à $\int \rho_q^k(\vec{v})\, d\vec{v}_\perp$. On fait l'hypothèse que la distribution de vitesse radiale reste celle de l'équilibre thermique au cours de la relaxation. Cette hypothèse s'appuie sur deux approximations : 1) on néglige le transfert collisionnel de la perturbation laser entre la distribution de vitesse longitudinale et la distribution de vitesse radiale ; 2) on fait l'approximation que la distribution de vitesse relative est isotrope. On écrit alors :

$$\rho_q^k(\vec{v},t) = \rho_q^k(v_z,t)\; W(\vec{v}_\perp) \qquad \text{(A-20)}$$

et

$$W_{q'q}^{k'k}(v'_z,v_z) = \int W_{q'q}^{k'k}(\vec{v}',\vec{v})\; W(\vec{v}'_\perp)\; d\vec{v}_\perp\; d\vec{v}'_\perp \qquad \text{(A-21)}$$

et

$$\Gamma_{q'q}^{k'k}(v_z) = \int \Gamma_{q'q}^{k'k}(\vec{v})\; W(\vec{v}_\perp)\; d\vec{v}_\perp \quad . \qquad \text{(A-22)}$$

On oriente l'axe de quantification dans la direction de propagation des faisceaux. Après intégration sur $\vec{v}_\perp$ et $\vec{v}'_\perp$ à l'aide de la relation $\int W_p(\vec{v}_{p_\perp})\; W(\vec{v}_\perp)\; d\vec{v}_\perp = W_r(\vec{v}_r)$ dans A-21 et A-22, seuls les produits de matrices de rotation contenus dans $\Gamma_{q'q}^{k'k}(v_z)$ et $W_{q'q}^{k'k}(v'_z,v_z)$, dépendent des angles azimutaux φ_{v_r} et $\varphi_{v'_r}$. L'intégration sur ces angles conduit à :

$$W^{k'k}_{q'q}(v'_z,v_z) = \delta_{qq'} \times W^{k'k}_{q'q}(v'_z,v_z) \qquad \text{(A-23)}$$

$$\Gamma^{k'k}_{q'q}(v_z \quad = \delta_{qq'} \quad \Gamma^{k'k}_{q'q}(v_z) \quad . \qquad \text{(A-24)}$$

De la même façon que dans le paragraphe précédent, on a utilisé le développement de l'amplitude de diffusion $f^{hel}_{MM'}(v_r,\mathcal{R}")$ en termes de matrices de rotation $\mathcal{D}^{J\,*}_{MM'}(\mathcal{R}")$ pour obtenir la relation (A-23), que les propriétés de transformation données par l'Eq. A-3 ne permettraient à elles seules d'établir. On note par ailleurs que le caractère diagonal en q disparaît quand on change la direction de l'axe de quantification.

A.6 Approximations lorsque $m \ll m_p$ et $m \gg m_p$.

Selon l'importance relative des masses des atomes actif et perturbateur, la distribution de vitesse relative pour une vitesse donnée de l'atome actif, $W_p(\vec{v}-\vec{v}_r)$ s'écarte plus ou moins de la distribution de vitesse d'équilibre thermique. On envisage les deux cas extrêmes :

a) $m \gtrsim m_p$, $v \lesssim \bar{v}$.

Nous examinons dans cette situation, l'équation de relaxation de la densité multipolaire intégrée sur les vitesses :

$\rho^k_q = \int \rho^k_q(v_z)\, dv_z$.

Cette équation s'écrit :

$$\left.\frac{\partial \rho^k_q}{\partial t}\right|_{coll} = \sum_{k'q'} \int d\vec{v} \left[-\rho^{k'}_{q'}(\vec{v})\, \Gamma^{k'k}_{q'q}(\vec{v}) + \int W^{k'k}_{q'q}(\vec{v}',\vec{v})\, \rho^{k'}_{q'}(\vec{v}')\, d\vec{v}' \right] . \qquad \text{(A-25)}$$

Lorsque $m_p \lesssim m$, on peut[92,93] substituer $W_r(\vec{v}_r)$ à $W_p(\vec{v}_p)$ dans les équations (A-6) et (A-7), ce qui conduit finalement à :

$$\left.\frac{\partial}{\partial t}\rho_q^k\right|_{coll} = -\gamma^{(k)}\,\rho_q^k \qquad \text{(A-26)}$$

où l'expression de $\gamma^{(k)}$ est donnée par l'Eq. A-19. Il faut noter qu'aucune approximation n'a été faite sur la forme de l'amplitude de diffusion pour obtenir ce résultat.

b) $m \ll m_p$.

Dans ce cas $W_p(\vec{v}_p) \simeq \delta(\vec{v}-\vec{v}_r)$ et, par cette substitution, on obtient

$$\Gamma_q^{k'k}(v_z) = N\int_{v_z}^{\infty} 2\,\frac{v}{\bar{v}^2}\,dv\; e^{-\frac{(v^2-v_z^2)}{\bar{v}^2}} \sum_{Mc} \sqrt{2k+1}\,\sqrt{2k'+1}\,(2c+1)\begin{pmatrix} j & j & c \\ M & -M & 0\end{pmatrix}$$

$$\frac{2\pi}{i\mu}\begin{Bmatrix} k & k' & c \\ j & j & j\end{Bmatrix} d^c_{00}(\theta)\,(-)^{M+j+q}\left[\begin{pmatrix} k' & k & c \\ q & -q & 0\end{pmatrix} f^{hel}_{MM}(v\,,0)\right.$$

$$\left. -\begin{pmatrix} k & k' & c \\ -q & q & 0\end{pmatrix} f^{hel}_{MM}(v\,,0)\right]$$

et

$$W_q^{k'k}(v'_z,v_z) = \sqrt{2k+1}\,\sqrt{2k'+1}\;N\int_{v_0}^{\infty} 2\,\frac{v}{\bar{v}^2}\,dv\; e^{-\frac{(v^2-v'^2_z)}{\bar{v}^2}}$$

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} d\chi \int_{-\chi}^{\chi} d\Psi \sum_{\substack{MM' \\ QQ'Q''}} e^{i(Q''-Q')\zeta}\begin{pmatrix} j & k & j \\ M & \varphi & -M'\end{pmatrix}\begin{pmatrix} j & k' & j \\ M'' & Q' & -M'''\end{pmatrix}$$

$$d^k_{-qQ''}(\theta')\; d^{k'}_{-qQ'}(\theta')\; d^k_{Q''Q}(\xi)\; f^{hel*}_{M'''M'}(v\,,\xi)\; f^{hel}_{M''M}(v\,,\xi)$$

où :

$$\theta = \mathrm{Arccos}(v_z/v)\;,\quad v_0 = \sup\left\{\left|\frac{v_z}{v}\right|,\left|\frac{v'_z}{v}\right|\right\}$$

$$\theta' = \mathrm{Arccos}(v'_z/v)$$

$$\xi = \mathrm{Arcos}\left[\frac{v'_z\, v_z}{v^2} + \left(1-\frac{v_z^2}{v^2}\right)^{1/2}\left(1-\frac{v'^2_z}{v^2}\right)^{1/2}\cos\Psi\right]$$

$$\mathrm{cotg}\,\zeta = \sin\theta\sin\Psi/(\sin\theta'\cos\theta - \sin\theta\cos\theta'\cos\Psi)$$

$$\mathrm{sign}(\cos\zeta) = \mathrm{sign}(\sin\Psi)\ ,\ \xi = (\vec{v}_r,\vec{v}'_r)\quad .$$

Appendice B : RELAXATION DANS L'APPROXIMATION ADIABATIQUE.

B.1 Expression de γ^k en fonction des amplitudes de diffusion.

Dans l'Appendice A, nous avons exprimé le taux de relaxation des multipoles en fonction d'une somme sur les éléments de matrice S. Nous désirons ici faire apparaître dans le taux de relaxation la distribution angulaire des atomes après la collision. Nous reprenons l'expression de $\gamma^{(k)}$ obtenue en (A-13)

$$\gamma^{(k)} = \int d\vec{v} \left[\Gamma^{kk}_{qq}(\vec{v}) - \int d\vec{v}' \; W^{kk}_{qq}(\vec{v}',\vec{v}) \right] W(\vec{v}) \qquad (B\text{-}1)$$

où $\Gamma^{kk}_{qq}(\vec{v})$ et $W^{kk}_{qq}(\vec{v}',\vec{v})$ sont donnés par les expressions (A-6) et (A-7). Le terme de restitution peut s'écrire sous la forme :

$$\int d\vec{v}' \; d\vec{v} \; W^{kk}_{qq}(\vec{v}',\vec{v}) \; W(\vec{v}) = N \int d^3v_{r'} \; d\Omega'' \; W_r(\vec{v}'_r) \; v_r \qquad (B\text{-}2)$$

$$\times \sum_{MM'} \mathcal{D}^{k*}_{q-Q'}(\mathcal{R}') \; \mathcal{D}^{k}_{q\mu}(\mathcal{R}') \; \mathcal{D}^{k}_{\mu-Q}(\mathcal{R}'') \; (-)^{M''-M} \begin{pmatrix} j & k & j \\ M & Q & -M' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j & k & j \\ M'' & Q' & -M''' \end{pmatrix}$$

$$\times (2k+1) \; f^{hel}_{M''M}(v_r ; \mathcal{R}'') \; f^{hel*}_{M'''M'}(v_r ; \mathcal{R}'')$$

où Ω'' est l'angle solide (φ'',θ'') associé à la rotation $\mathcal{R}'' = (\varphi'',\theta'',0)$. Par intégration sur les angles de la rotation $\mathcal{R}'$ on obtient :

$$\int d\vec{v}' \; d\vec{v} \; W^{kk}_{qq}(\vec{v}',\vec{v}) \; W(\vec{v}) = N \int d^3v'_r \; d\Omega'' \; W_r(v'_r) \; v_r \sum_{MM'M''M'''} \mathcal{D}^{k*}_{Q'Q}(\mathcal{R}'')$$

$$(-)^{M'''-M'} \begin{pmatrix} j & k & j \\ M & Q & -M' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j & k & j \\ M'' & Q' & -M''' \end{pmatrix} f^{hel}_{M''M}(v_r ; \mathcal{R}'') \; f^{hel*}_{M'''M'}(v_r ; \mathcal{R}'') \quad . \qquad (B\text{-}3)$$

La dépendance azimutale de $\mathcal{D}^{k}_{Q'Q}(\mathcal{R}")$ se compense avec celle du produit des amplitudes de diffusion de sorte que :

$$\mathcal{D}^{k}_{Q'Q}(\mathcal{R}")\ f^{hel}_{M"M}(v_r;\mathcal{R}")\ f^{hel*}_{M'"M}(v_r;\mathcal{R}") = \qquad (B\text{-}4)$$

$$d^{k}_{Q'Q}(\theta")\ f^{hel}_{M"M}(v_r;0,\theta")\ f^{hel*}_{M'"M}(v_r;0,\theta") \quad .$$

On obtient finalement, à l'aide de (B-3) et (B-4) une expression de $\gamma^{(k)}$ en termes d'intégration angulaire des amplitudes de diffusion :

$$\gamma^{(k)} = N \int d^3v_r\ W_r(\vec{v}_r)\ v_r \int d\Omega'\ \sum_{\substack{MM' \\ M"M'"}} \left\{ \frac{\delta_{M"M'"}\ \delta_{MM'}}{2j+1} - d^{k}_{Q'Q}(\theta')\ (-)^{M'"-M'} \right.$$

$$\left. \begin{pmatrix} j & k & j \\ M & Q & -M' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j & k & j \\ M" & Q' & -M'" \end{pmatrix} \right\} f^{hel}_{M"M}(v_r;0,\theta')\ f^{hel*}_{M'"M'}(v_r;0,\theta') \,. \qquad (B\text{-}5)$$

On peut vérifier que cette expression est inchangée par la substitution à $f^{hel}_{MM'}(v_r,\mathcal{R})$ de $\tilde{f}^{hel}_{MM'}(v_r,\mathcal{R})$ défini par :

$$\tilde{f}^{hel}_{MM'}(v_r,\mathcal{R}) = f^{hel}_{MM'}(v_r,\mathcal{R}) + \frac{\delta_{MM'}}{2iK} \sum_{J} (2J+1)\ \mathcal{D}^{J*}_{MM'}(\mathcal{R}) =$$

$$= \frac{(-)^{M-M'}}{2iK} \sum (2J+1)\ S^{J}_{MM'}\ \mathcal{D}^{J*}_{MM'}(\mathcal{R}) \quad . \qquad (B\text{-}6)$$

B.2 Approximation adiabatique.

B.21 Définition. En développant en fonction des éléments de matrice S l'intégrale angulaire $\int d\cos\theta\ d^{k}_{QQ}(\theta')\ \tilde{f}^{hel}_{M"M}(v_r;0\theta')\ \tilde{f}^{hel*}_{M'"M'}(v_r;0\theta')$ on fait apparaître une somme sur J de produits $S^{J}_{M"M}\ S^{J*}_{M'"M'}$. Dans l'approximation adiabatique, examinée dans l'article 7, on considère que les sous-niveaux M sont largement séparés par l'interaction

collisionnelle dans une région de l'espace de rayon r_0 , de sorte que dans cette région aucune transition ne se produise entre eux. En conséquence :

a) Les éléments de matrice S sont diagonaux en M lorsque $J \lesssim J_0 = Kr_0$;

b) Lorsque $S^J_{MM} \neq S^J_{M'M'}$, l'oscillation avec J de l'argument des produits $S^J_{MM}\, S^{J*}_{M'M'}$ annule leur somme sur $J < J_0$. L'invariance du potentiel interatomique par réflexion dans un plan passant par l'axe internucléaire entraîne que $S^J_{MM} = S^J_{-M-M}$. L'annulation des sommes sur J se produit donc lorsque $|M| \neq |M'|$.

B.22 Expression de $\gamma^{(k)}$. On peut séparer l'amplitude de diffusion sous la forme :

$$\tilde{f}^{hel}_{MM'}(v_r,\mathcal{R}) = \underline{\tilde{f}}^{hel}_{MM'}(v_r,\mathcal{R}) + \frac{(-)^{M-M'}}{2iK} \sum_{J>J_0} (2J+1)\, S^J_{MM'}\, \mathcal{D}^{J*}_{MM'}(\mathcal{R}) \qquad (B\text{-}7)$$

où

$$\underline{\tilde{f}}^{hel}_{MM'}(v_r,\mathcal{R}) = \frac{(-)^{M-M'}}{2iK} \sum_{J<J_0} (2J+1)\, S^J_{MM'}\, \mathcal{D}^{J*}_{MM'}(\mathcal{R}) \ .$$

Le taux de relaxation peut alors s'écrire :

$$\gamma^{(k)} = \underline{\gamma}^{(k)} + \gamma^{(k)} - \underline{\gamma}^{(k)}$$

où

$$\underline{\gamma}^{(k)} = N \int d^3v_r\, W_r(\vec{v}_r)\, v_r \int d\Omega' \sum_{MM'} \left\{ \frac{\delta_{MM'}}{2j+1} - d^k_{QQ}(\theta') \begin{pmatrix} j & k & j \\ M & Q & -M' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j & k & j \\ M & Q & -M' \end{pmatrix} \right.$$

$$\left. (\delta_{MM'} + \delta_{M-M'}(1-\delta_{M0})) \right\} \left| \underline{\tilde{f}}^{hel}_{MM}(v_r\,;0,\theta') \right|^2 \qquad (B\text{-}8)$$

B.221 Amplitude de diffusion fortement pointée par l'avant.

L'élément de matrice de rotation $d^k_{QQ}(\theta')$ est pris égal à 1 dans l'équation (B-8). Le taux $\underline{\gamma}^{(k)}$ sécrit :

$$\underline{\gamma}^{(k)} = N \int d^3v_r \; W_r(\vec{v}_r) \; v_r \sum_{MM'} \left\{ \frac{\delta_{MM'}}{2j+1} - \begin{pmatrix} j & k & j \\ M & Q & -M' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j & k & j \\ M & Q & -M' \end{pmatrix} \right.$$

$$\left. (\delta_{MM'} + \delta_{M-M'}(1-\delta_{MO})) \right\} \underline{\sigma}_M(v_r) \qquad \text{(B-9)}$$

où

$$\underline{\sigma}_M(v_r) = \int |\underline{\tilde{f}}^{hel}_{MM}(v\,;\,0,\theta')|^2 \, d\Omega' \quad .$$

Une simplification supplémentaire consiste à négliger la dépendance en M de $\underline{\sigma}_M(v_r)$. On pose alors $\underline{\sigma}_M(v_r) = \underline{\sigma}(v_r)$. Dans le cas $j=1$ on obtient :

$$\gamma^{(0)} = 0$$

$$\underline{\gamma}^{(1)} = \frac{2}{3} N \int d^3v_r \; W_r(\vec{v}_r) \; v_r \; \underline{\sigma}(v_r) \qquad \text{(B-10)}$$

$$\underline{\gamma}^{(2)} = \frac{3}{5} \underline{\gamma}^{(1)} \quad . \qquad \text{(B-11)}$$

B.222 Amplitude de diffusion isotrope. L'amplitude de diffusion ne dépend pas de θ' et on obtient :

$$\underline{\gamma}^{(k)} = N \int d^3v_r \; W_r(\vec{v}_r) \; v_r \sum_{MM'} \left\{ \frac{\delta_{MM'}}{2j+1} - \begin{pmatrix} j & k & j \\ M & Q & -M' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j & k & j \\ M & Q & -M' \end{pmatrix} \right.$$

$$\left. (\delta_{MM'} + \delta_{M-M'}(1-\delta_{MO})) \int_{-1}^{1} \frac{d\cos\theta'}{2} \, d^k_{QQ}(\theta') \right\} \underline{\sigma}_M(v_r) \quad .$$

Dans l'approximation où $\underline{\sigma}_M(v_r) = \underline{\sigma}(v_r)$, on obtient

$$\gamma^{(0)} = 0$$

$$\underline{\gamma}^{(1)} = N \int d^3v_r \; W_r(\vec{v}_r) \; v'_r \; \underline{\sigma}(v_r) \qquad \text{(B-13)}$$

$$\underline{\gamma}^{(2)} = \frac{13}{15} \underline{\gamma}^{(1)} \quad . \qquad \text{(B-14)}$$

B.223 Potentiel de sphère dure. Dans l'amplitude de diffusion élastique par un potentiel de sphère dure de rayon r , les déphasages δ_ℓ des ondes partielles sont presque nuls pour $\ell > Kr$, ce qui permet

d'écrire l'amplitude de diffusion :

$$f(\theta) = \frac{1}{2iK} \sum_{\ell<Kr} (2\ell+1)\ (e^{2i\delta_\ell} - 1)\ P_\ell(\cos\theta) \qquad (B\text{-}15)$$

$$= \frac{1}{2iK} \sum_{\ell<Kr} (2\ell+1)\ e^{2i\delta_\ell}\ P_\ell(\cos\theta) - \frac{1}{2iK} \sum_{\ell<Kr} (2\ell+1)\ P_\ell(\cos\theta) \quad .$$

Lorsque $Kr >> 1$, on peut montrer que la diffusion isotrope de sphère dure rencontrée en mécanique classique est décrite par la première somme tandis que la seconde représente la diffusion vers l'avant dans un cône de diffraction d'angle $1/Kr$. Cette dernière contribution est spécifiquement quantique.

Par analogie avec la diffusion élastique on peut préciser l'approximation adiabatique des collisions de sphère dure dépolarisante. Soit un potentiel de sphère dure dépolarisant pour lequel l'approximation adiabatique vaut lorsque $J < J_0$. Dans la région adiabatique, l'atome reste dans le sous-niveau M et son mouvement peut être considéré comme la diffusion élastique par une sphère dure de rayon $r_{|M|}$. Les $r_{|M|}$ sont tous différents et $J_0 = \sup\{r_{|M|}\}$. Les ondes partielles de $J > J_0$ ne participent pas à la diffusion et pour ces valeurs de J , $S^J_{MM'} = \delta_{MM'}$. Par ailleurs, la possibilité de substitution indiquée par l'équation (B-6) indique que la diffraction quantique identifiée dans l'équation (B-15) ne contribue pas à $\gamma^{(k)}$, qui résulte seulement de la diffusion isotrope étudiée en B.222 . Finalement, le taux de relaxation du multipole s'écrit :

$$\gamma^{(k)} = N \int d^3v_r\ W_r(\vec{v}_r)\ v_r \sum_{MM'} \left\{ \frac{\delta_{MM'}}{2j+1} - \begin{pmatrix} j & k & j \\ M & Q & -M' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j & k & j \\ M & Q & -M' \end{pmatrix} \right. \qquad (B\text{-}16)$$

$$\left. (\delta_{MM'} + \delta_{M-M'}\ (1 - \delta_{M0})) \int_{-1}^{1} \frac{d\cos\theta'}{2}\ d^k_{QQ}(\theta') \right\} \sigma_M(v_r)$$

où $\sigma_M(v_r) \simeq \pi r_{|M|}^2$ est la section efficace de diffusion par une sphère dure de rayon $r_{|M|}$. Dans l'approximation où $\sigma_M(v_r)$ diffère peu d'une valeur moyenne $\sigma(v_r)$ on obtient, pour $j=1$:

$$\gamma^{(1)} = N \int d^3v_r \; W_r(\vec{v}_r) \; v_r \; \sigma(v_r) \qquad (B-17)$$

$$\gamma^{(1)}/\gamma^{(2)} = 15/13 \sim 1.15 \; . \qquad (B-18)$$

Dans les calculs habituels de $\gamma^{(k)}$, on traite le mouvement de translation des atomes comme un processus classique, séparément du mécanisme quantique de dépolarisation. La section efficace de diffusion (qui rend compte de la modification collisionnelle du mouvement de translation) est alors indépendante de l'état atomique interne. L'approximation $\sigma_M(v_r) \equiv \sigma(v_r)$ utilisée pour obtenir (B-17) et (B-18) nous rapproche en fait du calcul de trajectoire classique et il est normal que nous retrouvions les valeurs de $\gamma^{(1)}$ et $\gamma^{(2)}$ calculées par les méthodes de mécanique classique [78,94] .

CONCLUSION

CONCLUSION

Nous avons réalisé un ensemble de travaux théoriques et expérimentaux dans plusieurs secteurs de la spectroscopie laser appliquée à l'étude des collisions atomiques : absorption saturée, excitation à deux quanta, échos de photons en ondes stationnaires, double résonance optique induite par collision.

En situant notre activité dans une revue de ce domaine de recherche nous avons reconnu l'unité profonde des mécanismes de relaxation de vitesse par delà la diversité des expériences, par delà la distinction entre populations de niveaux et cohérences optiques. Une différence se marque surtout entre la relaxation d'une perturbation locale dans l'espace de vitesse et celle d'une perturbation sinusoïdale. Il reste que la spectroscopie en régime stationnaire n'est sensible qu'aux changements de vitesse compris entre u et γ_{ab}/k tandis que de petits changements de vitesse souvent sensiblement inférieurs à γ_{ab}/k ont été observés en régime transitoire. La limite supérieure des changements de vitesse détectables par les techniques dérivées de l'écho de photon est de l'ordre de $1/k\ t_{10}$ où l'intervalle minimum entre deux impulsions laser t_{10}

est imposé par la durée de l'impulsion (~ 2 ns dans les expériences les plus récentes) et par la nécessité d'attendre l'extinction du rayonnement de precession libre qui dure un temps de l'ordre de $1/ku$. Les bornes ainsi fixées désignent plutôt la spectroscopie de saturation en régime stationnaire pour l'étude des grands changements de vitesse collisionnels et, de façon générale, pour l'investigation du retour collisionnel à l'équilibre thermodynamique. La spectroscopie résolue dans le temps convient mieux à la mesure des petits changements de vitesse, particulièrement de ceux produits par la diffraction quantique et de ceux que peuvent supporter sans destruction les cohérences optiques. Les cas où de faibles changements de vitesse ont été mesurés en spectroscopie de saturation ne permettaient pas de distinguer l'effet des collisions sur les populations de celui qui affecte les cohérences. Dans toutes les expériences où une mesure assez précise du taux de collisions et du changement de vitesse a été possible, un modèle simple - potentiel de sphère dure dont le rayon est celui de la théorie cinétique des gaz, ou potentiel d'interaction entre dipoles permanents - a permis d'interpréter les données. Cependant la mesure simultanée de l'angle du cône de diffraction quantique et de la section efficace élastique totale devrait permettre d'obtenir des informations plus précises sur le potentiel d'interaction. Le pouvoir de résolution angulaire de diffusion vers l'avant atteint 10^3 dans les expériences décrites.

La mesure du taux de collisions déphasantes en spectroscopie non-linéaire requiert l'élimination de l'effet de changement de vitesse. Cette condition est satisfaite pour les techniques de transition à deux photons,

dont nous avons évoqué plusieurs variantes en régime stationnaire et en régime transitoire. Par ailleurs, toutes les fois que le changement de vitesse moyen par durée de vie est petit par rapport à γ_{ab}/k , les techniques d'absorption saturée et d'écho de photon conviennent à la mesure de l'élargissement de raie par collisions déphasantes.

Dans les travaux de spectroscopie laser qui ont abordé le domaine des collisions inélastiques, les techniques utilisées dérivaient toutes de la double résonance optique induite par collision en régime stationnaire. Nous avons réalisé, selon le même principe expérimental, une étude des transitions collisionnelles entre sous-niveaux Zeeman.

C'est ainsi que nous avons mesuré les sections efficaces de désorientation et de désalignement du niveau $6p[1/2]_1$ du xénon dans des collisions avec l'hélium, l'argon, le néon. Les données expérimentales sont en bon accord avec les prévisions des théories habituelles. La comparaison fait apparaître la prépondérance de l'interaction à longue portée dans les collisions Xe-Ar et indique une participation importante de l'interaction à courte portée dans les collisions Xe-He et Xe-Ne . Cependant, les faibles changements de vitesse observés dans ces deux derniers cas cadrent mal avec l'image habituelle de la diffusion à petit paramètre d'impact. Pour résoudre cette contradiction apparente, de nouvelles investigations théoriques et expérimentales sont nécessaires. Sur le plan théorique, il faut établir un lien entre le mouvement atomique interne et le mouvement de translation afin de calculer le noyau de collision dont la forme détermine le changement de vitesse au cours d'une

transition collisionnelle entre sous-niveaux. Nous avons discuté la validité d'une approximation semi-classique qui permît de calculer sans trop de difficulté ce noyau de collision en préservant l'aspect quantique d'interférence entre les amplitudes de diffusion associées aux transitions entre sous-niveaux. Sur le plan expérimental, il serait souhaitable de choisir des atomes actifs plus légers et des transitions radiatives situées dans la région visible du spectre afin d'obtenir un signal plus sensible aux changements de vitesse collisionnels.

Les travaux passés en revue dans ce mémoire ne constituent qu'un premier pas au-delà duquel la spectroscopie laser non-linéaire des collisions devrait se développer. Ses possibilités n'ont guère été exploitées encore pour l'étude des collisions inélastiques dont on peut pourtant attendre de réels progrès dans la connaissance des potentiels interatomiques. Aucune expérience n'a tenté d'utiliser les techniques de spectroscopie résolue dans le temps, la méthode d'écho de photon stimulé en particulier, pour observer les processus inélastiques souvent accompagnés de petits changements de vitesse. C'est en poursuivant les recherches dans ces directions qu'on reconnaîtra dans la spectroscopie laser non-linéaire un outil de choix pour l'étude des collisions aux énergies thermiques entre atomes ou molécules neutres excités.

REFERENCES

REFERENCES

1. A. A. Michelson, Astrophys. J. 2, 251 (1895).
2. W. R. Hindmarsh, A. D. Petford et G. Smith, Proc. Roy. Soc. A 297, 296 (1967).
3. B. E. J. Pagel, J. Phys. B 4, 279 (1977).
4. H. R. Griem, Plasma Spectroscopy (Mc Graw Hill, New York ,1964).
5. R. Vetter et E. Marié, J. Phys. B 11, 2845 (1978).
6. R. E. M. Hodges, D. L. Drummond et A. Gallagher, Phys. Rev. A 6, 1519 (1979) ; W. P. West et A. Gallagher, Phys. Rev. A 17, 1431 (1978) ; K. Niemax, Proc. of the 4th Int. Conf. on Spectral Line Shapes, Ed. W. E. Baylis (Univ. of Windsor, Ontario, Canada, 1978).
7. S. I. Yakovlenko, Sov. J. Quantum Electron. 8, 151 (1978) ; S. Yeh et P. R. Berman, Phys. Rev. A 19, 1106 (1979).
8. H. M. Foley, Phys. Rev. 69, 616 (1946) ; M. Baranger, Phys. Rev. 111, 481 (1958) ; 111, 494 (1958).
9. V. A. Alekseev, T. L. Andreeva, I. I. Sobel'man, Sov. Phys. JETP 35, 325 (1972) ; 37, 413 (1973).
10. P. R. Berman, Phys. Rev. A 5, 927 ; 6, 2157 (1972).
11. L. Boltzmann, Wien Ber. 66, 275 (1872) , Lectures on Gas Theory, (University of California Press, 1964).
12. P. R. Berman, Adv. At. Mol. Phys. 13, 57 (1977).
13. P. R. Berman, Phys. Rev. A 9, 2170 (1974).
14. J. Keilson et K. E. Storer, Q. Appl. Math. 10, 243 (1952).

15. A. P. Kol'chenko, S. G. Rautian, A. M. Shalagin, Rapport Interne Inst. Phys. Nucl., Inst. Phys. Semicond. (Novosibirsk, 1972).

16. S. Avrillier, Thèse, Paris (1978).

17. T. Kan et G. J. Wolga, IEEE J. Quantum Electron. QE-7, 141 (1971).

18. P. W. Smith et T. Hänsch, Phys. Rev. Lett. 26, 740 (1971).

19. I. M. Beterov, Y. A. Matyugin, V. P. Chebotaev, Sov. Phys. JETP 37, 756 (1973).

20. Ph. Cahuzac, O. Robaux et R. Vetter, J. Phys. B 9, 3165 (1976).

21. M. Borenstein et W. E. Lamb, Phys. Rev. A 5, 1311 (1972).

22. C. Bréchignac, R. Vetter et P. R. Berman, J. Phys. B 10, 3443 (1977) ; Phys. Rev. A 17, 1609 (1978) ; J. de Physique 14, L-231 (1978).

23. P. F. Liao, J. E. Bjorkholm et P. R. Berman, Phys. Rev. 21, 1927 (1980).

24. Ph. Cahuzac, E. Marié, O. Robaux, R. Vetter et P. R. Berman, J. Phys. B 11, 645 (1978).

25. I. D. Abella, N. A. Kurnit et S. R. Hartmann, Phys. Rev. 141, 391 (1966).

26. J. P. Gordon, C. H. Wang, C. K. N. Patel, R. E. Slusher et W. J. Tomlinson, Phys. Rev. 179, 294 (1969).

27. T. W. Mossberg, A. Flusberg, R. Kachru et S. R. Hartmann, Phys. Rev. Lett. 42, 1665 (1979) ; R. Kachru, T. W. Mossberg et S. R. Hartmann, Opt. Commun. 30, 57 (1979).

28. M. S. Child, Molecular Collision Theory (Academic Press, Londres, 1974).

29. T. Hänsch, I. S. Shahin et A. L. Schawlow, Phys. Rev. Lett. 27, 707 (1971).

30. Ph. Cahuzac et X. Drago, Opt. Commun. 24, 63 (1978).

31. M. Gorlicki, A. Peuriot, M. Dumont, J. de Physique 41, L-275 (1980).

32. V. P. Kochanov, S. G. Rautian, A. M. Shalagin, Sov. Phys. JETP 45, 714 (1977).

33. S. N. Bagaev, A. S. Dychkov, V. P. Chebotayev, Sov. Phys. JETP Lett. 29, 519 (1979).

34. L. S. Vasilenko, V. P. Kochanov et V. P. Chebotayev, Opt. Commun. 20, 409 (1977).

35. C. Bordé, Laser Spectroscopy III, éd. J. L. Hall et J. L. Carlsten, (Springer-Verlag, Berlin, 1977) ; C. Bordé, S. Avrillier et M. Gorlicki, J. de Physique, L-249 (1977).

36. T. Hänsch et P. E. Toschek, Z. Phys. 236, 213 (1970).

37. P. R. Berman, J. M. Levy et R. G. Brewer, Phys. Rev. A 11, 1668 (1975).

38. T. W. Mossberg, R. Kachru et S. R. Hartmann, Phys. Rev. Lett. 44, 73 (1980).

39. J. Pascale et R. E. Olson, J. Chem. Phys. 64, 3538 (1976).

40. F. Biraben, B. Cagnac, E. Giacobino et G. Grynberg, J. Phys. B 10, 2369 (1977).

41. K. H. Weber et K. Niemax, Opt. Commun. 18, 317 (1979).

42. T. F. Gallagher, W. E. Cooke et S. A. Edelstein, Phys. Rev. A 17, 125 (1978) ; 17, 904 (1978).

43. M. M. Salour, Phys. Rev. A 17, 614 (1978).

44. J. E. Bjorkholm et P. F. Liao, Phys. Rev. Lett. 33, 128 (1974).

45. M. M. T. Loy, Phys. Rev. Lett. 39, 187 (1977).

46. P. F. Liao, J. E. Bjorkholm et J. P. Gordon, Phys. Rev. Lett. 39, 15 (1977).

47. P. F. Liao, N. P. Economou et R. R. Freeman, Phys. Rev. Lett. 39, 1473 (1977).

48. R. G. Brewer et E. L. Hahn, Phys. Rev. A 8, 464 (1973) ; 11, 1641 (1975).

49. A. Flusberg, T. W. Mossberg, R. Kachru et S. R. Hartmann, Phys. Rev. Lett. 41, 305 (1978).

50. H. Y. Carr et E. M. Purcell, Phys. Rev. 94, 630 (1954).

51. S. S. Alimpiev et N. V. Karlov, Sov. Phys. JETP 36, 255 (1973).

52. R. G. Brewer et A. Z. Genak , Phys. Rev. Lett. 36, 959 (1976).

53. T. Baer, Phys. Rev. A 20, 2610 (1979).

54. R. Damaschini, J. Cahen, J. Brochard et R. Vetter, J. Phys. B 9, L-211 (1976).

55. S. Stenholm, J. Phys. B 10, 761 (1977).

56. B. Macke, P. Glorieux et F. Rohart, Phys. Lett. 62A, 23 (1977) ; F. Rohart, B. Segard et B. Macke, J. Phys. B 12, 3891 (1979).

57. S. M. Freund, J. W. C. Johns, A. R. W. McKellar et T. Oka, J. Chem. Phys. 59, 3445 (1973).

58. R. L. Shoemaker, S. Stenholm et R. G. Brewer, Phys. Rev. A 10, 2037 (1974).

59. T. W. Meyer et C. K. Rhodes, Phys. Rev. Lett. 32, 637 (1974) ; W. K. Bischel et C. K. Rhodes, Phys. Rev. A 14, 176 (1976).

60. C. Bréchignac et R. Vetter, Phys. Rev. 22, 496 (1980).

61. J.-L. Picqué et R. Vetter, Phys. Rev. Lett. 43, 508 (1979).

62. T. W. Hänsch et P. E. Toschek, IEEE J. Quantum Electron. QE-5, 61 (1969).

63. R. Keil, A. Schabert et P. E. Toschek, Z. Phys. 261, 71 (1973).

64. I. Colomb et M. Dumont, Opt. Commun. 21, 143 (1977) ; I. Colomb, M. Gorlicki et M. Dumont, Opt. Commun. 21, 289 (1977).

65. A. Brillet, Thèse, Paris 1976.

66. M. Pinard, C. G. Aminoff et F. Laloë, Appl. Phys. 15, 371 (1978) ; Phys. Rev. A 19, 2366 (1979).

67. J. Sabbagh, N. Sadeghi, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 17, 297 (1977).

68. M. Aymar, M. Coulombe, At. Data Nucl. Data Tables 21, 537 (1978).

69. C. N. Bagaev, E. V. Baklanov et V. P. Chebotayev, JETP Lett. 16, 9 (1972).

70. H. K. Holt, Phys. Rev. A 13, 1442 (1976).

71. T. Holstein, Phys. Rev. 72, 1212 (1947) ; 83, 1159 (1951).

72. R. Vetter et C. Bréchignac, Communication personnelle.

73. J. L. Delcroix, C. Matos-Ferreira, A. Ricard, Proc. 11th Int. Conf.on Physics of Ionized Gases (Prague, 1973).

74. A. Barbet, N. Sadeghi et J. C. Pebay Peroula, J. Phys. B 8, 1776 (1975).

75. W. Wieme, J. Phys. B 7, 850 (1974).

76. S. E. Brown, Introduction to electrical discharges in gases (John Wiley Inc., New York, 1966).

77. A. Omont, J. de Physique 26, 576 (1965).

78. J. P. Faroux, Thèse, Paris 1969.

79. P. R. Berman et W. E. Lamb, Phys. Rev. 187, 221 (1969).

80. C. G. Carrington et A. Corney, J. Phys. B 4, 869 (1971).

81. M. Aymar, Communication personnelle.

82. S. Liberman, J. de Physique 30, 53 (1969) et thèse, Paris 1971.

83. A. Dalgarno et A. E. Kingston, Proc. Roy. Soc. A 259, 424 (1960).

84. X. Husson et J. Margerie, Opt. Commun. 5, 139 (1972).

85. T. Suzuki et K. Shimoda, J. Phys. Soc. Jap. 43, 233 (1977).

86. T. Suzuki, J. Phys. Soc. Jap. 44, 297 (1978).

87. E. Marié, Thèse de 3ème cycle, Paris 1978 ; O. Vallée, E. Marié, N. Tran Minh et R. Vetter, soumis à Phys. Rev. A.

88. C. W. Allen, Astrophysical quantities, 2nd. edn, 45 (University of London, Londres, 1963).

89. J. R. Woodyard et P. L. Altick, J. Phys. B 8, 718 (1975).

90. R. A. Lilly, J. Opt. Soc. Am. 65, 389 (1975).

91. S. Feneuille, M. Klapisch, E. Koenig et S. Liberman, Physica 48, 571 (1970).

92. V. A. Alekseev et A. V. Matyugin, Sov. Phys. JETP. 47, 477 (1978).

93. V. K. Matskevitch, Opt. Spektrosk. 37, 411 (1974).

94. V. N. Rebane et T. K. Rebane, Opt. Spektrosk. 20, 101 (1966).

ARTICLE 1

J. Phys. B: Atom. Molec. Phys., Vol. 11, No. 17, 1978. Printed in Great Britain

A suitable system for studying the effect of velocity-changing collisions in saturated absorption: Xe He

J-L Le Gouët
Laboratoire Aimé Cotton, CNRS II, Bâtiment 505, 91405 Orsay, France

Received 7 February 1978, in final form 5 April 1978

Abstract. In a two-laser experiment we measure the broadening of the saturated absorption profile of the 3·51 μm line of xenon, in the presence of helium. The pressure of xenon is fixed at 3 mTorr, and the helium pressure is varied between 0 and 550 mTorr. The computation of the profile includes the effect of elastic collisions without any adjustment of parameters. This is made possible since all the necessary parameters are known and a particularly simple description of the collisions is valid (Brownian motion, hard-sphere potential). The comparison with the experimental data shows that there is satisfactory agreement at high pressures of helium but an unexplained discrepancy exists at low pressure which could be attributed to inelastic processes.

1. Introduction

Several papers have recently appeared which show that saturated absorption techniques are very promising for the investigation of atomic and molecular collision processes in low pressure gases†. In most of the experiments, an atomic or a molecular system is studied, in which a dipole transition couples two levels a and b. A saturating beam, tuned to this transition, excites a given group of atoms or molecules. To detect this alteration in the velocity distribution, a probe laser is tuned in resonance with the excited atoms at the frequency ω (ω is connected with the longitudinal velocity v_z according to $\omega_{ab} = \omega[1 + (v_z/c)]$, where v_z is positive for atoms moving in the same direction as the saturating beam).

In a perturbative picture, one may consider that the atomic system undergoes successive instantaneous couplings with the two laser fields. During the time intervals between these interactions the atom evolves under the influence of collisions in the gas. We are interested in the velocity-changing effect of the collisions which may change the active atom from the velocity class initially selected by the saturating beam. This change is depicted by the probability, for an atom moving with velocity v at time t, to change to velocity v', in the interval between t and $t + dt$:

$$A(v, v')\, dv'\, dt$$

where $A(v, v')$ is the collision kernel. This process simultaneously affects the optical coherence between a and b, and the populations of the levels. In particular, this

† Brochard and Cahuzac 1976, Cahuzac *et al* 1976, 1978, Mattick *et al* 1976, Bischel and Rhodes 1976, Vasilenko *et al* 1977, Colomb and Dumont 1977, Brechignac *et al* 1977, 1978, Kochanov *et al* 1977, Bordé 1977.

0022-3700/78/0017-3001 $02.00 © 1978 The Institute of Physics

process induces a broadening of the perturbation which the saturating field has made in the density of level populations in velocity space: active atoms are consequently detected by the probe beam over a wider range of frequency. However, owing to the internal structure of the active atoms, collisions do not simply result in velocity changes but give rise to several effects which we consider below.

1.1. Collision-induced transitions (figure 1(b))

This refers to processes which produce changes in the internal state of the active atoms (not followed by emission or absorption of radiation) but produce no change in the internal state of the perturbers. In these quenching processes, an active atom in level a (or b) goes to another internal level j. This atom is then removed from the ensemble which has been initially prepared by the saturating beam, and the observable result of the collision process is simply a modification of the mean lifetime of the atomic levels. These processes cannot occur if:

$$\omega_{aj} \gg \tau_c^{-1} \qquad (\text{or } \omega_{bj} \gg \tau_c^{-1}) \tag{1}$$

where ω_{aj} is the energy difference between a and j (in frequency units) and τ_c is the duration of a collision. Since $\tau_c^{-1} \sim 10^{12}\ \text{s}^{-1}$ a collision cannot induce transitions between states connected by an optical transition in the visible or near-infrared region. In particular, no collision-induced transitions can exist between a and b.

1.2. Phase-changing effect

A perturber passing an active atom induces a phaseshift of the internal state. This phaseshift, which is generally different for a and b, results in a decrease of the lifetime of the optical atomic coherence between a and b. This effect is responsible for the homogeneous pressure broadening of spectral lines.

1.3. Exchange of excitation (figure 1(c))

Until now, the internal state of the perturber has been assumed to remain unchanged during the collision. However, the perturber, in the ground state before the collision, may have an excited level close to one in the active atom. During such a collision, the active atom in the excited level a (or b) may fall to the ground state, transferring the energy to the perturber and raising it to the level a' (or b'). In the case where the perturber is different from the active atom, the collision results in a depopulation of levels a (or b), leading to a decrease of their mean lifetime, just as it occurs under the influence of *collision-induced transitions*. On the contrary when the two collision partners are identical, the perturber which carries away the excitation after the collision may be detected by the probe beam. The velocity distribution of such atoms does not depend upon the velocity vector of the initially excited atom: so the excitation survives the collision while the memory of the initial velocity is lost. The rate of exchange is generally larger when the corresponding levels of the partners are closer.

Generally all the effects noted above occur simultaneously and cannot be separated in one type of experiment. Moreover, additional difficulties, such as saturation broadening and transit effects (due to the departure of atoms from the region of field localisation) can arise from the non-linear spectroscopic method itself.

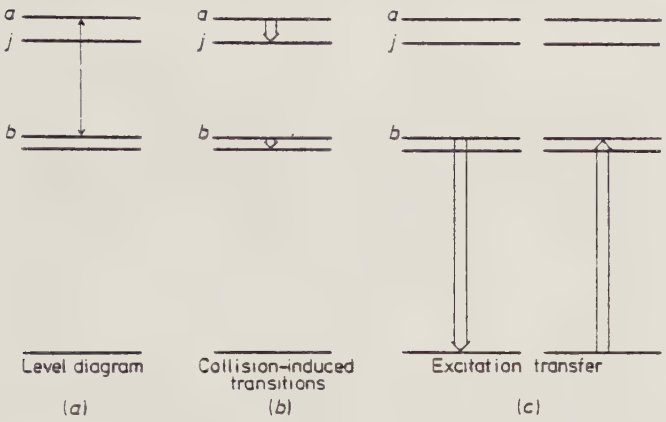


Figure 1. (*a*) Typical level diagram. An electromagnetic transition, which is represented by the arrow, connects two levels *a* and *b*. The ground level *f* and two levels close to *a* and *b* are also represented. (*b*) The two double arrows represent *collision-induced transitions* from *a* to *j* and *b* to *j*. (*c*) An exchange of excitation between two identical atoms is represented. One of them falls down from level *b* to the ground level while the other atom, which stays initially on the ground level, climbs to level *b*.

In spite of these inconveniences, some experimental work, using non-linear spectroscopy techniques have been already performed with the special aim of investigating the effect of velocity changes during collisions in low pressure gases†.

A full comparison of experimental results with theoretical predictions is embarrassing on account of a lack of information about the relative importance of the collision processes mentioned above and the precise form of the velocity-changing kernel. Analysis of the data is usually achieved by assigning a possible shape to the collision kernel and adjusting the unknown parameters to bring the calculated profile into agreement with the recorded one. One must ensure that the parameters are assigned reasonable values (Bréchignac *et al* 1977, Cahuzac *et al* 1976) or are consistent with other measurements (Bréchignac *et al* 1978).

In the experiment which is considered in this work, we have measured the pressure broadening by helium, of the saturated absorption profile relative to the line of xenon at

$$\lambda = 3{\cdot}51\ \mu\text{m}\ (5p^5 5d\ [\tfrac{7}{2}]_3 \rightarrow 5p^5 6p\ [\tfrac{5}{2}]_2).$$

In our case, unlike the work mentioned above, the knowledge of all the necessary parameters has allowed us to make an *ab initio* calculation of the saturated absorption profile. A direct comparison of theoretical predictions with experimental results has proved feasible, assuming elastic collisions between He and Xe and including velocity-changing effects. The procedure of *ab initio* calculation has already been adopted by Kochanov *et al* (1977) but in a different situation. In that case the velocity-changing effect mainly concerned the optical coherence, so only long-distance collisions (very small-angle deflection in the diffractive region) contributed to this effect, while in the work reported here, only close collisions are responsible for the velocity-changing effect which mainly affects the populations of levels.

† Among the works prior to those we have mentioned at the beginning: Hänsch and Toschek 1969, Smith and Hänsch 1971, Kan and Wolga 1971, Bagaev *et al* 1972, Beterov *et al* 1973, Keil *et al* 1973, Schmidt *et al* 1973, Meyer and Rhodes 1974, Berman *et al* 1975.

2. A suitable physical system

The Xe He system is very suitable for a study of the influence of velocity changes on saturated absorption profiles for the following reasons.

(i) Among all the possible effects of the collisions that we have examined above, only a few may influence the saturated absorption profile: the exchange of excitation between xenon and helium is improbable because the first excited level of helium is well above the ground state. Secondly, as the natural width of the line is large, we can neglect the velocity-changing effect of collisions on the atoms which are a coherent superposition of states a and b†. Finally, selection rules imply that the decay rate γ_a of level a, is much smaller than that of level b: hence, velocity changes are much more numerous in atoms in level a than those in level b. Consequently, in addition to phase interruption, one expects only two effects of the collisions: a velocity-changing effect on level a, and a possible quenching contribution which would result in an increase of γ_a with pressure.

(ii) Because they are light compared with the active atoms, perturbers induce a small velocity change at each encounter. Consequently, the xenon atoms, which have been selected by the saturating beam, do not recover a thermal equilibrium distribution of velocity after a single collision. The return to equilibrium is determined by the number of collisions during the lifetime of level a, and so it can be followed step by step by increasing the density of perturbers progressively. When the mass of the perturber is large, one collision is sufficient to make the active atom nearly forget its initial velocity and experiments to demonstrate this effect have been reported by Smith and Hänsch (1971), Kan and Wolga (1971), Cahuzac *et al* (1976), Bréchignac *et al* (1977).

(iii) Another useful consequence of using a light perturber is that it simplifies the choice of the collision kernel. This is examined in the next section.

Furthermore, the parameters of the considered transition have already been determined either in complementary experiments or by trustworthy calculations: (*a*) lifetime of the levels: γ_a (Aymar 1973) and γ_b (Husson and Margerie 1972); (*b*) natural width of the line at zero pressure γ_{ab}^0 (Cahuzac *et al* 1976); and (*c*) homogeneous phase broadening of the line γ_{ab}^{ph} (Vetter and Marié 1978).

3. The choice of the collision kernel

In principle, the collision kernel is exactly calculable from the differential elastic cross section, by averaging it over the initial velocity of perturbers and summing over their final velocity (Kol'chenko *et al* 1972a). Also, there exist several accurate

† The coherent superposition of states a and b is described by the non-diagonal matrix element ρ_{ab}. This coherence must survive collisions in order to bear witness to a velocity change. Thus, only collisions at a sufficiently large impact parameter (typically larger than the Weisskopf radius) can contribute to a velocity-changing effect upon coherences. These collisions can be characterised by their number n during the lifetime of the coherence and by a mean velocity change $\tilde{u}$, and it has been shown (Berman *et al* 1975, Kochanov *et al* 1977, Le Gouët and Berman 1978) that the velocity-change effect of collisions on ρ_{ab} is negligible so long as

$$(k\tilde{u}/\gamma_{ab})^2 n \ll 1$$

where k is the magnitude of the wavevector. This inequality is verified in our case for realistic values of $\tilde{u}$ and n.

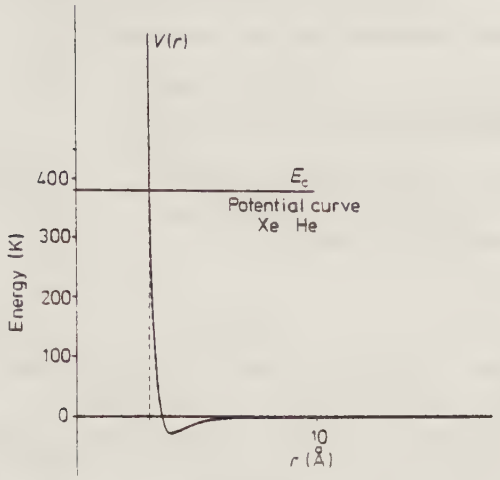


Figure 2. We have represented the interatomic potential which has been obtained by Smith *et al* (1977). The energies are expressed in K and the internuclear distance is measured in Å. The mean relative kinetic energy at room temperature is used as a reference and denoted by E_c.

determinations of the interatomic potentials between collision partners in their ground state (Smith *et al* 1977, Chen *et al* 1973) from which a scattering cross section could be derived. Unfortunately there is a lack of information concerning excited states†; a possible way of investigation would be to try different models of potential and to determine the model which would lead to a calculated lineshape in agreement with the experimental one. However such a method for testing models of potentials would need a prohibitive amount of numerical work: for example, it has been shown that even a potential as simple as the Lennard-Jones one leads to a very clumsy expression for the collision kernel (Kol'chenko 1972a); in order to calculate the profile, one is faced with a complex integro-differential system of equations which cannot be readily solved.

A simplification occurs in the case of Xe He collisions. The depth of the ground state well is much smaller than the mean relative kinetic energy of the collision partners at room temperature (figure 2) so that the repulsive core is the determining factor of the interaction. One can expect that this is true for excited atoms, too. Since even the largest changes due to the repulsive part of the potential only deflect the heavy Xe atom through a small angle, this atom is rather insensitive to the details of the interaction potential. Hence the interatomic potential may be approximated by a hard-sphere model, disregarding the attractive part of the interaction, which is supposed to produce only a negligible contribution to the collision kernel. However, even with a hard-sphere potential, the kernel which has been calculated by Kol'chenko *et al* (1972a) does not allow us to derive a tractable expression for the saturated absorption profile.

In fact, the determinant simplification arises from the Brownian character of the motion of xenon atoms in the presence of helium perturbers: to solve the Boltzmann equation in the case of Brownian motion, Keilson and Storer (1952) have introduced

† The lack of information concerns the near zone of interaction, but the long distance potential is usually well described by a dipole–dipole interaction leading to a Van der Waals potential.

the following collision kernel, depending on two parameters Γ, α:

$$A(v', v) = \frac{\Gamma}{[\pi(1-\alpha^2)\bar{v}^2]^{3/2}} \exp\left(-\frac{(v-\alpha v')^2}{(1-\alpha^2)\bar{v}^2}\right) \tag{2}$$

where Γ is the total rate of velocity changes per second, α is a number close to 1, and $\bar{v}/\sqrt{2}$ is the mean velocity at thermal equilibrium.

The mean change of velocity in a collision is:

$$u = (1-\alpha^2)^{1/2}\bar{v}/\sqrt{2}. \tag{3}$$

This model is not derived from a microscopic study (i.e. by integration of the elastic-scattering cross section over perturber velocity) but from statistical considerations concerning the velocity distribution of the heavy particle.

In order to adjust the Keilson and Storer (KS) model to the exact kernel calculated by Kol'chenko, one assumes that they both lead to the same mean velocity change in a collision

$$u^2 = \bar{v}^2\left(1+\frac{\tan^{-1}2\beta}{2\beta}\right)^{-1}\left[\frac{4\beta^2}{3}+\frac{1}{2}\left(\frac{\tan^{-1}2\beta}{2\beta}-\frac{1}{1+4\beta^2}\right)\right] \tag{4}$$

and the same total rate of collisions at a given initial velocity of the active atom. These two conditions determine α (from equation (3)) and Γ

$$\alpha = (1-2u^2/\bar{v}^2)^{1/2} \tag{5}$$

$$\Gamma = N_p\sigma\bar{v}_r \tag{6}$$

where $\beta = (m_p/m_a)^{1/2}$, N_p is the density of perturbers, $\bar{v}_r$ is the mean relative velocity of collision partners, m_p and m_a are respectively the masses of perturber and active atom, and σ is the total scattering cross section:

$$\sigma = \pi R^2 \tag{7}$$

where R is defined, for two collision partners, as the sum of their atomic radii, which are determined either through the closeness of approach of atoms in the formation of molecules and crystals, or through bulk properties of atoms in the gas phase. For Xe He, the radius is between 2·9 Å (Boyd 1977) and 3·0 Å (Allen 1963).

We shall discuss in §6 whether the substitution of the KS model for the exact kernel is satisfactory.

4. Experimental set-up and results

The recording of the saturated absorption signal has been obtained with the two-laser set-up employed by Cahuzac *et al* (1976). A long single-mode laser is used to saturate the amplification in the active Xe He mixture; throughout the experiment its frequency has been fixed close to resonance with the atomic transition. A much shorter single-mode Xe laser is used to probe the interaction; it is tunable over a frequency range of about 300 MHz. A multi-path Fabry–Perot interferometer is used to calibrate the frequency scale (Brochard and Cahuzac 1977) by providing

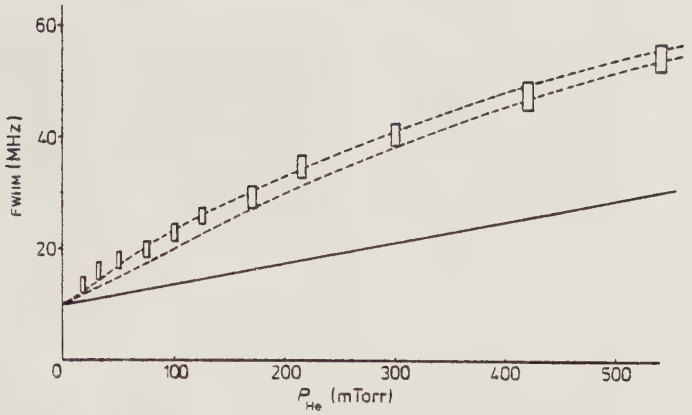


Figure 3. Variation of the full width at half-maximum of the saturated absorption profile, as a function of pressure. The experimental data are represented by rectangles. The continuous line corresponds to a profile only broadened by phase-interrupting collisions. (This has been measured by Vetter and Marié (1978).) The lower broken line represents the computed width, including the effect of velocity changes, for $\alpha = 0{\cdot}962$ and $\sigma = 28$ Å. The upper broken line is obtained by setting $\alpha = 0{\cdot}98$ and $\sigma = 50$ Å.

reference fringes spaced by 20·85 MHz. Throughout the experiment the pressure of xenon was fixed at 3 mTorr while the pressure of helium was varied over a wide range from 0 to 550 mTorr.

The recorded profiles have been investigated from two points of view. On the one hand we have been interested in the broadening of the profiles as a function of the pressure of helium. The corresponding results are shown on figure 3 where we have reported the measured full width of the profile at half maximum (FWHM)† and the expected broadening caused by phase-interrupting collisions (Vetter and Marié 1978). The profile appears considerably broader than phase-interruption broadening predicts. Moreover, there is a non-linear dependence of the broadening versus pressure of He. On the other hand we have examined the progressive distortion of the initially Lorentzian profile as He pressure is increased. This extra broadening and distortion is evidence of velocity-changing collisions on the saturated absorption profiles. In the next section we report on the comparison between recorded profiles and theoretical ones.

5. Comparison of recorded and theoretical profiles

The computation of theoretical profiles has been achieved following the papers by Kol'chenko *et al* (1972b) and Berman (1977) where the shape of the saturated absorption profile, as a function of the detuning of the probe laser is given by:

$$I(\Delta) = \int \frac{dv}{\bar{v}} \mathscr{L}_{\gamma ab}(\Delta + kv)\exp\left(\frac{-v^2}{\bar{v}^2}\right) \mathscr{L}_{\gamma ab}(kv) + \sum_n X^n \int \frac{dv}{\bar{v}} \mathscr{L}_{\gamma ab}(\Delta + kv) \times \int \frac{dv'}{\bar{v}} \exp\left(\frac{-v'^2}{\bar{v}^2}\right) \mathscr{L}_{\gamma ab}(kv')\, A^{(n)}(v', v) \tag{8}$$

† Deduction is made of saturation effect. The error bars (from 1·5 MHz at low pressure, to 2·5 MHz at high pressure) for the width of the recorded profiles, mainly account for the uncertainty in the determination of the saturation parameter.

Table 1.

Natural width	$\gamma_{ab}^{0} = 2{\cdot}5$ MHz
Collision rates (p in Torr)	$\gamma_{ab}^{ph} = 9{\cdot}3p$ MHz, $\Gamma = 1{\cdot}9p$ MHz
	$\gamma_{a}^{Q} = 0$ MHz
Radiative decay rates	$\gamma_{a} = 0{\cdot}13$ MHz, $\gamma = 4{\cdot}55$ MHz
KS model parameter	$\alpha = 0{\cdot}962$

where

$$X = \frac{\Gamma}{\gamma_a + \Gamma + \gamma_a^Q} \qquad \Delta = \omega' - \omega_{ab} \qquad \mathscr{L}_{\gamma_{ab}}(\Delta) = \frac{\gamma_{ab}^2}{\gamma_{ab}^2 + \Delta^2}$$

$$\gamma_{ab} = \gamma_{ab}^0 + \gamma_{ab}^{ph} \quad \text{(HWHM)}$$

$$A^{(n)}(v', v) = [\pi(1 - \alpha^{2n})]^{-1/2} \exp[(v - \alpha^n v')^2/(1 - \alpha^{2n})\,\bar{v}^2]$$

and γ_a^Q is the quenching-collision rate relative to the level a.

In table 1, we have summarised the numerical values which have been assigned to all the parameters in $I(\Delta)$, in order to compute it.

The variation of the computed broadening with pressure is plotted in figure 3 and the comparison between experimental and computed profiles is shown in figure 4(*a*). Very good agreement occurs at pressures higher than 300 mTorr where the measured pressure broadening of the profiles, as well as their shape, are closely reproduced by the theoretical calculations. However, at lower pressure the calculated curve for the pressure dependence of the broadening is not consistent with the experimental results, since it is significantly outside the error bars. As for the shape of the profiles it is not possible, in the low pressure domain, to observe a departure from a Lorentzian, both experimentally and theoretically.

Thus there is a disagreement at low pressure between experimental results and predicted ones. Before implicating phenomena other than velocity changes one has to try to improve the description of the latter. A first step is to continue with the KS model and adjust both parameters α and Γ, in order to fit the whole pressure dependence.

Starting with expression (8), where a KS model has been used, we have attempted, for given values of α, to fit the curve of FWHM dependence with pressure by adjusting the parameter Γ. The results are plotted on figure 5 in terms of the scattering cross section σ (equation (6)) versus pressure. It appears that for $\alpha = 0{\cdot}962$ the fit needs an unacceptable variation of the cross section with pressure. For $\alpha = 0{\cdot}98$, the variation of the cross section falls just within the error bars. For α values greater than 0·98, the cross section becomes nearly constant. This demonstrates that the relative efficiency of collisions at low pressure is increased as α tends to 1. However, there exists an upper limit for α values since they also influence the shape of the profile. The limit is obtained by comparing the calculated profile with the recorded one at high pressure, where the test is the most sensitive; this is demonstrated in figure 4 for the three values of α (0·96, 0·98, 0·99). Here the best agreement is obtained for $\alpha = 0{\cdot}96$. As α is increasing, the profile gets rounder at the top whereas the wings decrease. This distortion has the physical meaning that, for a given FWHM (thus, for suitable Γ values) the smaller the velocity change per collision, so the

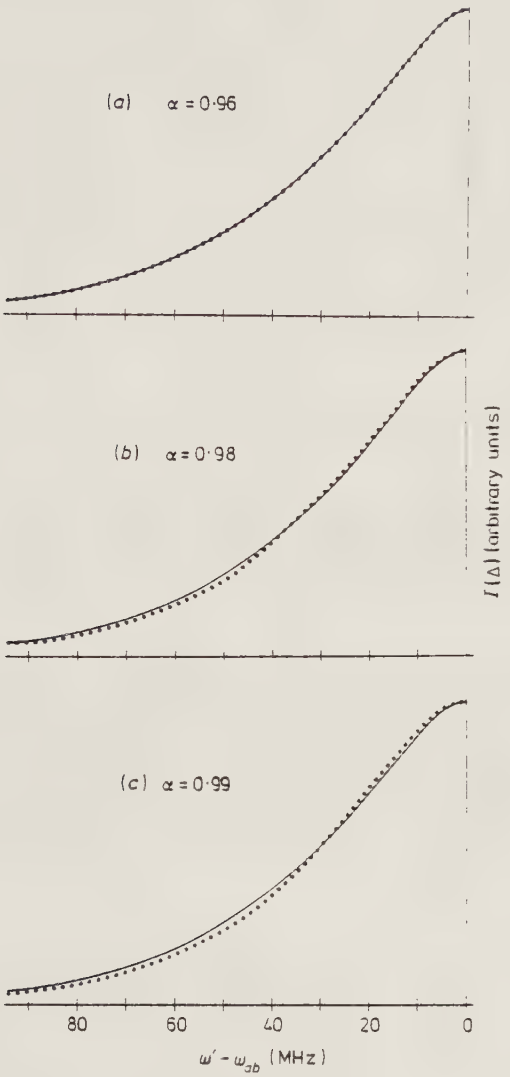


Figure 4. Comparison of the shapes of the calculated and recorded profiles of saturated absorption. The pressure of He is 420 mTorr. The detuning of the probe laser is measured in MHz. The continuous lines correspond to the recorded profile. A fit has been done in order to adjust exactly the calculated profile to the recorded one at half maximum. Then the profile has been computed for every detuning with (*a*) $\alpha = 0{\cdot}96$, (*b*) $\alpha = 0{\cdot}98$, (*c*) $\alpha = 0{\cdot}99$. It has been represented by dots.

smaller the induced dispersion of velocity, and this yields a concentration of the signal in the central part of the profile. Finally a value of α close to 0·98 should be preferred to 0·96, in order to simultaneously reproduce the variation of the linewidth with pressure, and the lineshape at high pressure: this would correspond to a value of the mean velocity change smaller than the theoretical one by a factor 1·4.

The next step in order to elucidate the problem, is to investigate the connection of the KS model with the exact kernel, calculated assuming a hard-sphere potential.

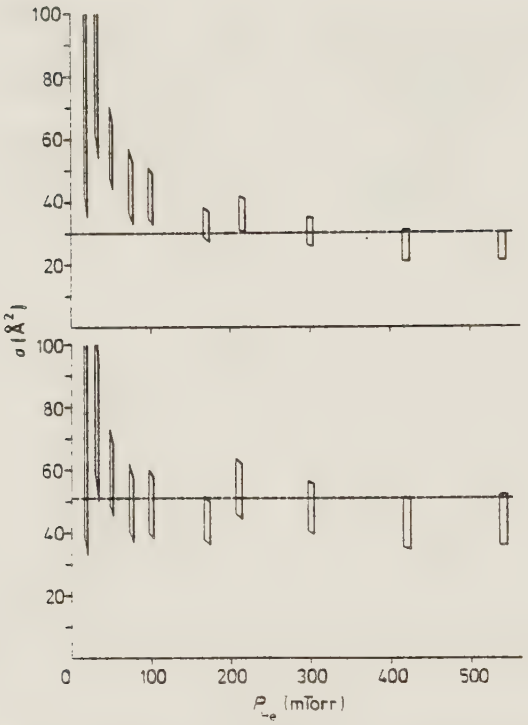


Figure 5. Computed cross sections. For each value of x (0·96, 0·98) we have looked for the cross section which permits the fit of the recorded profile at half maximum. The error parallelograms come from the uncertainty in the measurements.

6. Connection with the exact kernel

The aim of this section is to compare the broadenings of the profiles calculated with the KS model or with the exact kernel (in the case of a hard-sphere potential). A one-dimensional kernel, depending only on the longitudinal components (parallel to the laser beam) of the velocity, is sufficient since only this component can be monitored by the probe laser. This kernel can be obtained by averaging the three-dimensional kernel over the components of initial and final velocities which are orthogonal to the beam direction. An expression of this kernel, in the case of a hard-sphere potential, and in the limit of light perturbers, has been calculated by Kol'chenko *et al* (1972a):

$$A(v_z', v_z) = \sigma N_a \frac{\bar{v}_r}{\bar{v}} \frac{\pi^{1/2}}{8} \left(\frac{m_a}{\mu}\right)^{1/2} \left[1 - \Phi\left(\frac{|v_z' - v_z|}{2\beta\,\bar{v}}\right)\right] \left[1 + \exp\left(-\frac{v_z^2}{\bar{v}^2} + \frac{v_z'^2}{\bar{v}^2}\right)\right]$$

where $\beta = (m_p/m_a)^{1/2}$, μ is the reduced mass, and $\Phi(x)$ is the error function:

$$\Phi(x) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^x e^{-t^2}\, at.$$

As has already been pointed out, the parameters x and Γ of the KS model have been obtained by assigning the same values to the mean velocity change and the total rate of collisions, for the two kernels. One notices in figure 6(*a*) that good

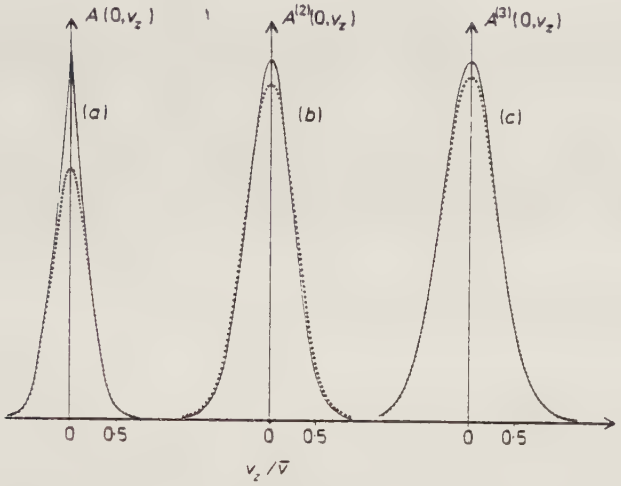


Figure 6. Comparison of the KS model with the exact kernel calculated for a hard-sphere potential. The curves show three successive steps of iteration of the kernels for a zero initial velocity and a final velocity v_z. The kernels $T^{(n)}(0, v_z)$ are represented by continuous lines and $K^{(n)}(0, v_z)$ by dotted lines.

agreement exists in the wings of the two kernels but not in the central region which corresponds to small velocity changes.

Now we must examine the consequences of this difference on the broadening of saturated absorption profiles. The tangent to the broadening curve at zero pressure provides good information on the broadening in the low pressure domain. Its slope is given by the following formula:

$$\frac{d\Delta}{dp} = 4\frac{d\gamma_{ab}^{ph}}{dp} + 16\frac{d\Gamma}{dp}\frac{1}{\gamma_a(1+\alpha)}\left[\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega(\mathscr{L}(\omega - 2\gamma_{ab}^0, \alpha) - \tfrac{1}{2}\mathscr{L}(\omega, \alpha)) \times \exp\left(\frac{[-\omega^2/(1-\alpha^2)k^2\bar{v}^2]}{[\pi(1-\alpha^2)]^{1/2}}\right)\right]$$

for the KS model,

$$\frac{d\Delta}{dp} = 4\frac{d\gamma_{ab}^{ph}}{dp} + 2\pi^{1/2}\frac{d\Gamma}{dp}\frac{1}{\gamma_a}\left\{\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega(\mathscr{L}(\omega - 2\gamma_{ab}^0, 1) - \tfrac{1}{2}\mathscr{L}(\omega, 1)) \times \left(\frac{m_a}{\mu}\right)^{1/2}\left[1 - \Phi\left(\frac{|\omega|}{2k\bar{v}\beta}\right)\right]\right\}$$

for the exact kernel (in the light perturber limit), where:

$$\mathscr{L}(\omega, x) = \frac{(1+x)^2\gamma_{ab}^2}{\omega^2 + (1+x)^2\gamma_{ab}^2}.$$

This leads to numerical values:

$$\frac{d\Delta}{dp} \sim 80 \text{ MHz Torr}^{-1} \quad \text{for the KS model,}$$

$$\frac{d\Delta}{dp} \sim 85 \text{ MHz Torr}^{-1} \quad \text{for the exact kernel.}$$

There is a small difference between the slopes given by the two kernels but the last value is still less than should be necessary to fit the experimental data at low pressure (about 130 MHz $Torr^{-1}$), so that it is not appropriate to involve the KS model.

In order to compare the two kernels at higher pressure, one remembers that the collision kernel enters the expression of the profile through an iterative product and that the weight of $A^{(n)}$, for large n, increases as the pressure increases (see equation (8)):

$$A^{(n+1)}(v'_z, v_z) = \int A^{(n)}(v'_z, v''_z)\, A^{(1)}(v''_z, v'_z)\, dv''_z$$

where

$$A(v'_z, v_z) \equiv \Gamma A^{(1)}(v'_z, v_z).$$

Let us denote the KS model by $K(v'_z, v_z)$ and the exact kernel by $T(v'_z, v_z)$. We have plotted $K^{(2)}$, $T^{(2)}$, $K^{(3)}$, $T^{(3)}$ on figures 6(*b*) and (*c*). One observes that there is no further turning point in $T^{(2)}$ and $T^{(3)}$. Furthermore, it seems that $T^{(n)}$ approaches $K^{(n)}$ rapidly as n increases. One can verify that:

$$\lim_{n\to\infty} \frac{K^{(n+1)}(0,0)}{K^{(n)}(0,0)} = \lim_{n\to\infty} \frac{T^{(n+1)}(0,0)}{T^{(n)}(0,0)}.$$

These features confirm that the KS model is suitable at high pressure for describing hard-sphere collisions and show that the choice the parameters α and Γ in §3 was correct.

There remains the discrepancy at low pressure, owing to insufficient curvature of the calculated curve. A possible explanation is that we have underestimated the contribution of collisions in the intermediate region of interaction, which corresponds to impact parameters slightly larger than the radius of the hard core. These collisions, which cause velocity changes smaller than hard-sphere ones, might be taken into account in the KS model by increasing Γ and α (i.e. by reducing the mean change of velocity). However the small depth of the well does not allow us to reach the values of α and Γ which are necessary to produce the fit ($\alpha \gtrsim 0{\cdot}98$, $\sigma \sim 50$ Å^2, according to §5)†.

7. Conclusion

The saturated absorption experiment that we have reported in this paper has been performed on an atomic system which is particularly suitable for studying collision effects. Theoretical profiles have been computed *ab initio*, and a comparison with

† Another way to interpret the considerable broadening at low pressure would be to introduce a non-zero quencing rate γ_2^Q, and simultaneously assume a larger hard-sphere elastic-scattering cross section. The effect of the enlarged cross section is to increase the broadening at low pressure, and that of the quenching rate is to bend down the curve back into the error bars at higher pressure, so that the fit is correct over the entire range. This would lead to an elastic cross section between two limits: 53 Å^2 and 72 Å^2, corresponding respectively to a quenching cross section between 3 Å^2 and 8·5 Å^2. These elastic cross sections are larger than the hard-sphere cross section which has been measured in the ground state (28 Å^2); the fact that the xenon atom is in an excited state scarcely explains such a difference, since the atomic radius must be smaller than the radius of the optical-electron orbit (this last radius has been calculated by Aymar (1973) and is between 3·8 and 4·5 Å).

experiment provides a useful test of the ability of elastic collisions to explain the observed non-linear broadening. In general satisfactory agreement has been obtained between theoretical predictions' and the experimental data but discrepancies exist at low pressure which cannot be attributed to the recoil effect, the beam curvature effect, or the second-order Doppler effect (Bordé 1976a,b, Bordé *et al* 1976) which are negligible in our case. This suggests that it would be valuable to investigate further the excited state potential in the Xe He system. If velocity changes calculated from this potential could not explain the discrepancy at low pressure, then inelastic processes might be invoked.

Acknowledgments

I am grateful to Dr R Vetter for his advice and his constant interest in this work, and to M-G Schweighofer for her expert assistance in computer calculations.

References

Allen C W 1963 *Astrophysical Quantities* 2nd edn (London: University of London) p 45
Aymar M 1973 *PhD Thesis* University of Paris (and private communication)
Bagaev S W, Baklanov E V and Chebotaev V I 1972 *Sov. Phys.-JETP Lett.* **16** 243–6
Berman P R 1977 *Advances in Atomic and Molecular Physics* vol 13 (New York: Academic Press) to be published
Berman P R, Levy J M and Brewer R G 1975 *Phys. Rev* A **11** 1668–88
Beterov I M, Matyugin Y A and Chebotaev V P 1973 *Zh. Eksp. Teor. Fiz* **64** 1495 (1973 *Sov. Phys.-JETP* **37** 756–63)
Bischel W K and Rhodes C R 1976 *Phys. Rev.* A **14** 176–88
Bordé C 1976a *C. R. Acad. Sci., Paris* B **283** 181–4
——1976b *C. R. Acad. Sci., Paris* B **282** 341–4
——1977 *Laser spectroscopy III* ed J L Hall and J L Carlsten (Berlin: Springer Verlag) pp 121–34
Bordé C J, Hall J L, Kanasz C V and Hummer D G 1976 *Phys. Rev.* A **14** 236–63
Boyd R J 1977 *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **10** 2283–91
Bréchignac C, Vetter R and Berman P R 1977 *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **10** 3443–50
——1978 *Phys. Rev.* A **17** 1609–13
Brochard J and Cahuzac Ph 1976 *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **9** 2027–34
——1977 *J. Opt.* **8** 207–11
Cahuzac Ph, Marié E, Robaux O, Vetter R and Berman P R 1978 *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **11** 645–51
Cahuzac Ph, Robaux O and Vetter R 1976 *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **9** 3165–72
Chen C H, Siska P E and Lee Y T 1973 *J. Chem. Phys.* **59** 601–10
Colomb I and Dumont M 1977 *Opt. Commun.* **21** 143–6
Hänsch Th and Toschek P E 1969 *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-5** 61–7
Hussson X and Margerie M 1972 *Opt Commun.* **5** 139–41
Kan T and Wolga G J 1971 *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-7** 141–50
Keil R, Schabert A and Toschek P E 1973 *Z. Phys.* **261** 71–83
Keilson J and Storer J E 1952 *Q. Appl. Math.* **10** 243–53
Kochanov V P, Rautian S G and Shalagin A M 1977 *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **72** 1358–74
Kol'chenko A P, Pukhov A A, Rautian S G and Shalagin A M 1972b *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **62** 2097 (1973 *Sov. Phys.-JETP* **36** 619–28)
Kol'chenko A P, Rautian S G and Shalagin A M 1972a *Nuclear Physics Institute, Novossibirsk* Internal Report
Le Gouët J-L and Berman P R 1978 *Phys. Rev.* A. to be published
Mattick A T, Kurnit N A and Javan A 1976 *Chem. Phys. Lett.* **38** 176–80
Meyer T W and Rhodes C R 1974 *Phys. Rev. Lett.* **33** 63–6

Schmidt J, Berman P R and Brewer R G 1973 *Phys. Rev. Lett.* **31** 1103–6
Smith K M, Rulis A M and Scoles G 1977 *J. Chem. Phys.* **67** 152–63
Smith P W and Hänsch Th 1971 *Phys. Rev. Lett.* **26** 740–3
Vasilenko L S, Kochanov V P and Chebotaev V I 1977 *Opt. Commun.* **20** 409–11
Vetter R and Marié E 1978 *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **11** 2845–53

ARTICLE 2

PHYSICAL REVIEW A VOLUME 20, NUMBER 3 SEPTEMBER 1979

Photon echoes in standing-wave fields: Time separation of spatial harmonics

J.-L. Le Gouët
Laboratoire Aimé Cotton, Centre Nationale de la Recherche Scientifique II, Bâtiment 505, 91405-Orsay, France

P. R. Berman
Physics Department, New York University, 4 Washington Place, New York, New York 10003
(Received 12 February 1979)

A calculation is presented to describe the response of an atomic system subjected to two strong standing-wave field pulses separated in time. One finds a sequence of output pulses following input pulses which is reminiscent of classical photon echoes. A physical picture of the processes involved in echo formation is presented, and connection is made with the classical picture of photon echoes. The application of these techniques to collision studies is emphasized. It is shown that studies of echoes produced by standing-wave fields can prove advantageous for exploring the effects of small-angle scattering on both level populations and atomic coherences.

I. INTRODUCTION

There has been recent interest in using time resolved methods in laser spectroscopy. These include time-resolved saturation spectroscopy,[1] free-induction decay,[2] photon echo,[3,4] quantum beats,[5] coherent Raman beats,[6] superradiance,[7] and excitation in separated fields.[8-13] In most of these experiments one observes the transient response of atoms to the application or removal of laser fields. In addition to providing a means for carrying out high-precision spectroscopy, these methods are useful, to varying degrees, for studying relaxation processes.

In this paper we consider the response of an atomic system to excitation by separated fields, sometimes referred to as optical Ramsey fringes. To observe optical Ramsey fringes, one applies a laser-generated *standing wave* to atoms during a short time τ, at two instants separated by a delay T. Experimentally, this process has been studied using gas cells[10-13] as well as atomic beams[8,9] for both two-photon[10,12] and one-photon[8,9,11,13] excitation. In the case of two-photon transitions, which are free from the Doppler effect, the evolution of the atoms after the second pulse is probed by the fluorescence decay from the upper level. For one-photon transitions, the field-induced coherence among the atomic dipoles is rapidly destroyed for different velocity subclasses of atoms owing to the Doppler effect, *except* at a time T after the second pulse. At this instant a coherent radiation is emitted by the gas, which is reminiscent of the classical photon echo. In either case the signals exhibit a detuning-dependent structure of width $1/T$, which does not exist in the usual photon echo. The ultimate resolution of separated-field spectroscopy [with width $(T)^{-1}$] may be much better than that in saturation spectroscopy (limited by transit-time broadening).

In the last papers of the group of Novosibirsk,[11,13] a new feature was noted, which is the occurence of coherent radiations, not only at time T; but also at $2T, 3T$ after the second pulse. The aim of this paper is to qualitatively and quantitatively discuss the origin of the successive coherent radiation in separated fields (CRSF). The buildup of echoes at successive times is directly connected with the cancellation of the Doppler phase of various spatial harmonics of both the atomic coherences and level populations. We show that the spatial component of order n between the two pulses, is the source of an echo at time nT after the second pulse. The characteristics of the phenomenon in the frequency domain are investigated and the difference with the usual photon echo is elucidated. Moreover a calculation of the CRSF intensity is carried out using a simple model.

In Sec. II the CRSF intensity is calculated, assuming that the field seen by the atoms is provided by the external fields only (i.e., polarization fields are neglected). The details of this calculation are given in Appendix A. Discussions of the origin of the various echoes and the detuning dependence of the fields is given in Secs. III and IV, respectively. Finally, the possibilities of using CRSF for collisional studies is explored in Sec. V.

II. CRSF INTENSITY

Consider a gas cell (Fig. 1) illuminated by two successive standing wave laser pulses. The pulses are applied at times t_0 and t_1 having durations τ_0 and τ_1, respectively. The laser field of

 © 1979 The American Physical Society

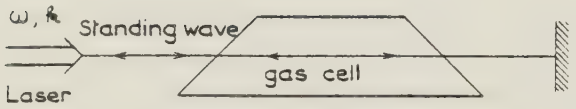


FIG. 1. Two standing-wave pulses of duration τ_0 and τ_1 separated by time T are incident on an atomic system.

frequency ω, is taken to be of the form

$$\vec{E}(z,t) = \hat{i}E(z,t) = \hat{i}E_0 \cos\omega t \sin kz\,[\theta(t_0) + \theta(t_1)]\,,$$

where

$$\theta(t_i) = \begin{cases} 1 & 0 < (t - t_i) < \tau_i\,, \\ 0 & \text{otherwise}\,, \end{cases}$$

and $\hat{i}$ is a unit vector in the direction of polarization.

In the rotating-wave approximation, the equations of motion for density-matrix elements $\rho(z, v_z, t)$ (only motion in the direction of the field-propagation vector need be considered) are

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \rho_{11}}{\partial t} + v_z \frac{\partial \rho_{11}}{\partial z} &= i\chi(\rho_{21}e^{-i\omega t} - \rho_{12}e^{i\omega t}) \\
&\quad \times \sin kz\,[\theta(t_0) + \theta(t_1)] - \gamma_{11}\rho_{11}\,, \\
\frac{\partial \rho_{22}}{\partial t} + v_z \frac{\partial \rho_{22}}{\partial z} &= i\chi(\rho_{12}e^{i\omega t} - \rho_{21}e^{-i\omega t}) \\
&\quad \times \sin kz\,[\theta(t_0) + \theta(t_1)] - \gamma_{22}\rho_{22}\,, \\
\frac{\partial \rho_{12}}{\partial t} + v_z \frac{\partial \rho_{12}}{\partial z} &= i\chi(\rho_{22} - \rho_{11})e^{-i\omega t} \\
&\quad \times \sin kz\,[\theta(t_0) + \theta(t_1)] - \gamma_{12}\rho_{12} - i\omega_0\rho_{12}\,,
\end{aligned} \tag{1}$$

where ω_0 is the 1-2 transition frequency, $\chi = \mu E_0/2\hbar$, μ is the dipole moment associated with the transition 1-2, and γ_{ij} is the natural decay rate of ρ_{ij}.

It is assumed that the applied pulses are well separated ($t_1 - t_0 \gg \tau_k$), and that the detuning $\Delta = \omega - \omega_0$ and the decay rates γ_{ij} satisfy $|\Delta|\tau_k \ll 1$, $\gamma_{ij}\tau_k \ll 1$, respectively, as is common experimentally. Moreover, to ensure that the Doppler dephasing *between* pulses is complete, one assumes that $kuT \gg 1$, where u is the width of the thermal-velocity distribution. Finally, the effect of the polarization fields on the atoms is neglected, which is valid provided that the echo fields are much less intense than the external ones. In these limits Eqs. (1) are solved in Appendix A.

All spatial harmonics are contained in the atomic polarization $P = \mu(\rho_{12} + \rho_{21})$ which is of the form

$$P(v_z, z, t) = P_c(v_z, z, t)\,\cos\omega t + P_s(v_z, z, t)\,\sin\omega t\,, \tag{2}$$

where P_c and P_s are slowly varying functions of time, compared with $\cos\omega t$. However, it follows from this form of the polarization and Maxwell's equations that only the component of $P(v_z, z, t)$ proportional to $\sin kz$ gives rise to a significant electric field (i.e., the absence of polarization frequencies $3\omega, 5\omega, \ldots$ implies that polarization components varying as $\sin 3kz, \sin 5kz, \ldots$ are negligible). It then follows[4] from Maxwell's equations that the echo field amplitude exiting the sample is given by

$$\mathcal{E}(t) = \int 2\pi k l\,[\bar{P}_c(v_z, t)^2 + \bar{P}_s(v_z, t)^2]^{1/2}\,dv_z\,, \tag{3}$$

where

$$\bar{P}_{c\atop s}(v_z, t) = \frac{2\pi}{k}\int_0^{\pi/k} P_{c\atop s}(v_z, z', t)\,\sin kz'\,dz' \tag{4}$$

and l is the length of the sample. The echo amplitude is calculated in Appendix A (using the simplifying, but not critical, assumption that $\gamma_{11} = \gamma_{22} = \gamma$) as

$$\mathcal{E}(t) = 4\pi k l \int dv_z N_0(v_z) \times (Ae^{-\gamma_{12}T}\cos\Delta T + Be^{-\gamma T})\,, \tag{5}$$

where

$$N_0(v_z) = \rho_{22}(v_z, t_0) - \rho_{11}(v_z, t_0) \tag{6}$$

is the population difference density inside the cell before the first pulse, and

$$\left.\begin{aligned} A &= \sum_{\text{odd}} \\ B &= \sum_{\text{even}} \end{aligned}\right\} (-)^n J_{n+1}\left[\frac{4\chi}{kv_z}\sin\left(\frac{kv_z\tau_1}{2}\right)\right] \times J_n\left[\frac{4\chi}{kv_z}\sin\left(\frac{kv_z\tau_0}{2}\right)\right] \times \exp[-\gamma_{12}(t - t_1)] \times \cos[kv_z(nT - (t - t_1))]\,. \tag{7}$$

The physical content of this equation will be discussed in Secs. III and IV. We may note here some general features of the solution. The echo

amplitude is a maximum for $t - t_1 = nT$ (n is an integer). For other times, the velocity integration leads to a negligible echo amplitude. The maximum amplitude of the nth echo is given by

$$\mathcal{E}_{\max}(t_1 + nT) = (-)^n 4\pi k l \int dv_z N_0(v_z) J_{n+1}\left[\frac{4\chi}{kv_z}\sin\left(\frac{kv_z\tau_1}{2}\right)\right] \times J_n\left[\frac{4\chi}{kv_z}\sin\left(\frac{kv_z\tau_0}{2}\right)\right] e^{-\gamma_{12}nT} \begin{cases} e^{-\gamma_{12}T}\cos\Delta T, & n \text{ odd}, \\ e^{-\gamma T}, & n \text{ even}. \end{cases} \tag{8}$$

For odd n the maximum amplitude oscillates as a function of detuning Δ, with the fringes having a width $\sim 1/T$. For even n, the signals do not exhibit this detuning dependence. From Eqs. (5) and (7), one can see that the duration of a given echo in time is $(k\Delta v_z)^{-1}$, where Δv_z is the range of significant v_z entering the integration in Eq. (5); the range Δv_z is a function of χ, ku, τ_0, τ_1. The general qualitative features of the results are illustrated schematically in Fig. 2.

One can determine the most suitable values of parameters τ_0, τ_1, χ in order to maximize the intensity of a given echo. As a first attempt at this choice of parameters, consider the simple situation where all the velocity classes are equally excited by the pulses, i.e., $ku\tau \ll 1$. In this limit the arguments of the Bessel functions reduce to $2\chi\tau_0$ and $2\chi\tau_1$, respectively. Taking a Maxwellian distribution for N_0,

$$N_0(v_z) = (N_0/u\sqrt{\pi})\exp(-v_z^2/u^2), \tag{9}$$

one obtains the echo:

$$\mathcal{E}(t) = 4\pi k l N_0 \exp\{-\tfrac{1}{4}k^2u^2[nT - (t - t_1)]^2 \times [A'e^{-\gamma_{12}T}\cos(\Delta T) + B'e^{-\gamma T}], \tag{10}$$

where

$$A' = \sum_{n\ \text{odd}} \left.\right\} (-)^n J_{n+1}(2\chi\tau_1)J_n(2\chi\tau_0) \times \exp[-\gamma_{12}(t - t_1)]. \tag{11}$$
$$B' = \sum_{n\ \text{even}} \left.\right\}$$

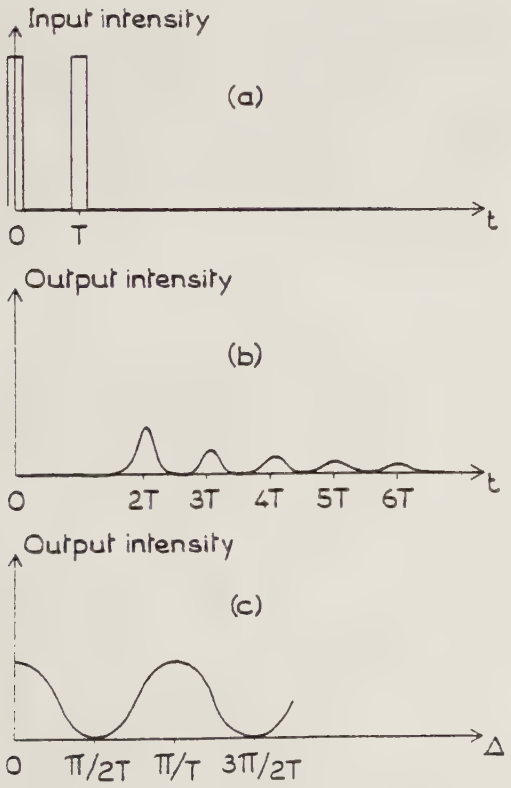


FIG. 2. Schematic representation of the results: (a) input pulses, (b) | output | as a function of time, (c) output as a function of detuning for fixed t located at one of the echoes occuring at $t = t_1 + nT$ with n odd.

The duration of each of these echoes (at half-maximum) is $3.4/ku$, and to maximize $\mathcal{E}(t)$, τ_0 and τ_1 must be chosen so that the Bessel functions of the observed echo have their first maximum for $2\chi\tau_0$ and $2\chi\tau_1$ (Ref. 14):

$$\chi\tau_0 = 0.9 \text{ and } \tau_1 = 1.72\tau_0 \text{ for } n = 1,$$

$$\chi\tau_0 = 1.55 \text{ and } \tau_1 = 1.35\tau_0 \text{ for } n = 2.$$

In the limit $ku\tau \ll 1$ under consideration, this optimization procedure requires field strengths $\chi \gg ku$.

The ratio R_n of the optimized intensity of the first echo to that of the others is shown as follows:

n	1	2	3	4	5
R_n	1	1.82	2.7	3.57	5

If $ku\tau > 1$, Eq. (5) must be evaluated by a numerical integration. Figures 3 and 4 show $\mathcal{E}_{\max}$ for the two first echoes, as a function of $ku\tau_1$ for several values of χ. In this calculation the ratio between τ_0 and τ_1 is fixed at the optimum value which has been determined previously for the limiting case

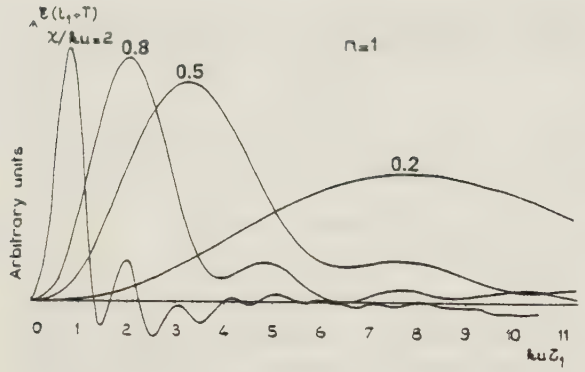


FIG. 3. Maximum value of the first echo amplitude as a function of $ku\tau_1$ for various ratios χ/ku. The value of τ_0 was taken equal to $0.58\tau_1$.

$ku\tau \ll 1$. It turns out that the intensity maxima shown by Figs. 3 and 4 are approximately located at the same values of $\chi\tau_0$ and $\chi\tau_1$, as in the $ku\tau_i \ll 1$ case. The echo amplitude maximum is decreased by a factor of 2 (first echo) or a factor of 2.8 (second echo) when the Rabi frequency is changed from $2ku$ to $0.2ku$.

Figures 5 and 6 represent the time evolution of the echoes around the instant $t_1 + nT$. For each value of χ, τ_0, and τ_1 are chosen to give the maximum intensity. The duration of the echoes (at half-maximum) is increased from about $3.5/ku$ to $8/ku$ (first echo) and $3.5/ku$ to $12/ku$ (second echo) when χ varies from $2ku$ to $0.2ku$. The physical implications of the above results are discussed in Secs. III and IV.

III. PHYSICS OF ECHO FORMATION

To investigate the physical origin of the echoes, we first consider the limiting case $ku\tau \ll 1$ (all velocity subclasses excited by the pulses). For

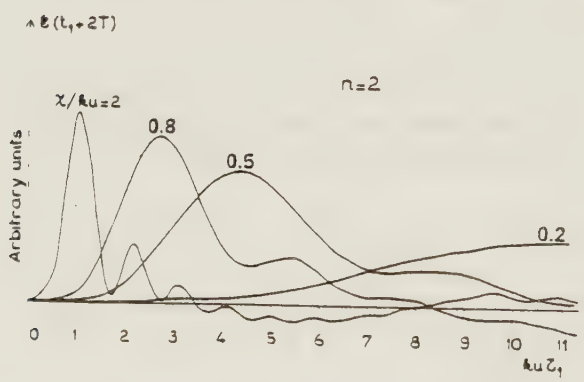


FIG. 4. Maximum value of the second echo amplitude as a function of $ku\tau_1$ for various ratios χ/ku. The value of τ_0 was taken equal to $0.74\tau_1$.

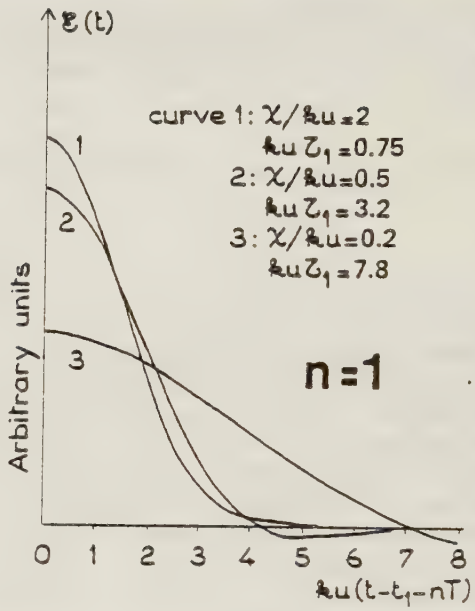


FIG. 5. First echo amplitude ($n=1$) as a function of time for various field strengths χ/ku. The values of $ku\tau_1$ used to maximize the amplitude are indicated.

an initial given phase kz of the applied field at (z, t_0), the phase of the m-order spatial harmonic of the induced polarization is mkz (m odd). From time t_0 to t with the field off, the atoms keep the same phase mkz. Owing to their motion, the atoms at (z, t) are the ones which were at $(z_0 = z - v_z(t - t_0), t_0)$. Consequently, the spatial phase

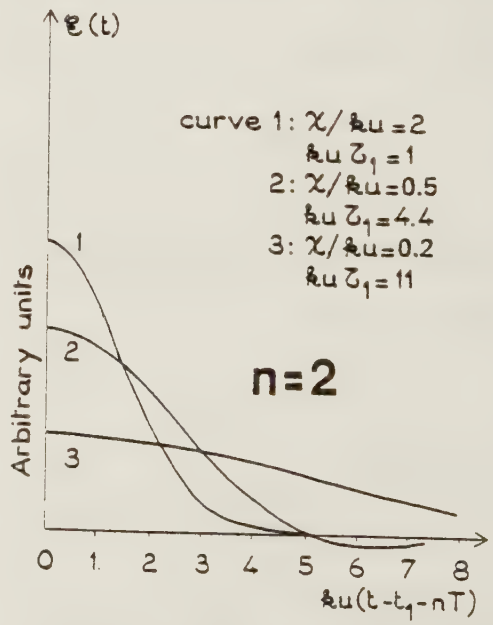


FIG. 6. Second echo amplitude ($n=2$) as a function of time for various field strengths χ/ku.

of atoms with velocity v_z at z is

$$\phi_m(v_z, z, t) = mkz_0 = mkz - mkv_z(t - t_0).$$

In a standing wave field, populations as well as off-diagonal density matrix elements acquire phases. Thus the phase of an arbitrary density matrix element harmonic at $t = t_1$ is $nkz - nkv_z(t_1 - t_0)$, where n can be even (population) *or* odd (polarization). The second pulse causes each nth harmonic, present at time t, to drive the mth harmonic of the polarization. The phase of the mth harmonic after the pulse is obtained by adding $(m-n)kz$ to the phase of the nth harmonic before the pulse. This leads to

$$\phi_m(v_z, z, t_1) = mkz - nkv_z(t_1 - t_0).$$

This total phase differs from the value of ϕ_m before the pulse by a phase jump $(m-n)kv_z(t_1 - t_0)$. Note that the phase of the mth harmonic after the pulse actually reflects the time development of the nth harmonic, and not that of the mth harmonic, between t_0 and t_1. In the same way that the phase at time t after the first pulse was obtained, one can calculate the spatial phase at time $t > t_1$, as

$$\phi_m(v_z, z, t) = mkz - kv_z(m(t - t_1) + nT),$$

where $T = t_1 - t_0$. All the velocity classes of the polarization combine their contributions to produce coherent radiation of the gas after the second pulse. The spatial average gives rise to negligible contributions from the various harmonics (provided the dimension of the sample is much larger than the radiation wave length) except for the components having spatial phase $\pm kz$. Thus, the signal originates from components such that $m = \pm 1$, with a phase

$$\phi_{\pm 1}(v_z, z, t) = \pm kz - kv_z(nT \pm (t - t_1)).$$

In the integration over v_z, the atomic polarization is small, owing to the Doppler phase $kv_z(nT \pm (t - t_1))$, except at times $t = t_1 + |n|T$ when this Doppler phase is zero. Thus an echo occurs at time $|n|T$ after the second pulse and reflects the buildup of either polarization (n odd) or population (n even) harmonics in the $t_0 - t_1$ region. Figure 7 represents this result for the case $n = +8$, $m = -1$, $z = 0$. The result is analogous to that in classical photon echoes—independent of velocity, all dipoles are in phase at a specific time where an echo is observed. Since the nth harmonic is either a population or a polarization component depending on whether n is even or odd, coherent radiation in separated fields is an extension of photon echo in traveling-wave fields, where only the lowest polarization components may be excited. The usual interpretation of photon echo in gases considers the effect of the second pulse as

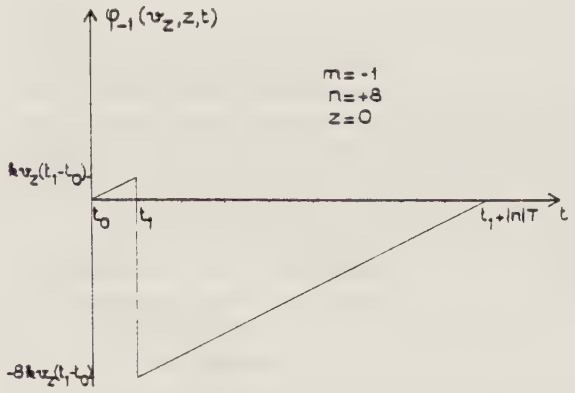


FIG. 7. Evolution of the spatial phase of the (−1) harmonic as a function of time, showing only the contribution from the 8th harmonic following the second pulse. This contribution leads to an echo at $t = t_1 + 8T$. Contributions from other harmonics (not shown) lead to echoes at $t = t_1 + |n|T$.

a reversal of the Doppler phase[4]: $-kv(t_1 - t_0) - kv(t_1 - t_0)$. This result is a limiting case of the more general result in CRSF where the second pulse induces a change of $(1-n)kv(t_1 - t_0)$ in the Doppler phase (for classical) photon echo $n = -1$). Thus the presence of the various echoes may be explained by the simple "phase-jump" picture.

The time duration of CRSF may also be explained using a simple picture. The atomic dipoles lose their relative phase coherence in a time equal to the inverse of the frequency bandwidth excited by the laser fields. If $ku\tau_i \lesssim 1$, all velocity subclasses are equally excited by the field, giving an excitation bandwidth of ku and consequently, an echo duration of $\sim(ku)^{-1}$. For larger values of $ku\tau_i$ such that $ku\tau_i \gtrsim 1$, the excitation bandwidth approaches τ_i^{-1}, leading to an echo duration $\sim(\tau_0 + \tau_1)$. This effect is clearly seen in Figs. 5 and 6 as the echo duration increases with $ku\tau_i$.

Excitation bandwidth is also an important factor in explaining the decrease in echo amplitude with decreasing field strength shown in Figs. 3 and 4. For large field strengths leading to optimization pulse widths such that $ku\tau_i \ll 1$, all velocity subclasses are equally excited and the parameters χ, τ_0, τ_1 can be chosen to maximize each echo intensity independently of velocity [see Eq. (8) in which the Bessel-function arguments are velocity independent for $ku\tau_i \ll 1$]. As the field strength decreases, the optimal pulse widths are such that $ku\tau_i \gtrsim 1$. The condition $ku\tau_i > 1$ corresponds to atoms moving through at least one wavelength of the standing wave field pattern during the pulses. Each atom starting at (z_0, t_0) then experiences an average field (see Appendix B)

$$\langle \chi(z_0, t' - t_0) \rangle_{t_0, t_0+\tau} = (2\chi/kv_z\tau)\sin(kz_0 + \tfrac{1}{2}kv_z\tau)\sin(\tfrac{1}{2}kv_z\tau).$$

which is velocity dependent if $ku\tau \gtrsim 1$. Thus a set of parameters which is optimal for one velocity subclass is not optimal for another [see Eq. (8) in which the Bessel function arguments depend on v_z if $ku\tau \gtrsim 1$]. One is effectively using fewer atoms to provide the echo signal (atoms having $kv_z\tau_i < 1$ are most efficient) as $ku\tau$ increases, leading to a decrease in echo amplitude.

IV. DETUNING DEPENDENCE

Following the first pulse, the induced atomic polarization oscillates freely at frequency ω_0 while the level populations exhibit no oscillatory behavior [see Eqs. (1) for ρ_{12} and ρ_{ii}, respectively]. When the second pulse acts on the system (assuming that both pulses arise from the same cw laser) the atomic dipoles have acquired a temporal phase difference ΔT with the field. For CRSF echoes driven by polarization harmonics (odd n), the echo amplitudes are maximal if this phase difference is an integral multiple of 2π and they oscillate as a function of Δ with period T giving rise to "fringes" of width $1/T$. For CRSF echoes driven by population harmonics (even n), the phase difference plays no role and no fringes appear.

The structure is typical of Ramsey fringes in which one creates a polarization phase difference by sampling a field at two separate times. This effect is also present in traveling-wave photon echoes, but in a less useful way. For traveling-wave fields, the detuning always enters as $\Delta - \vec{k}\cdot\vec{v}$ so that, in order to achieve the Doppler-phase cancellation necessary for echo formation, the detuning dependence as well as the Doppler phase, vanishes at $t = 2T$. The traveling-wave echo exhibits[4] a detuning dependence of $\cos\Delta(t - 2T)$ which, for $t \simeq 2T \pm$ (time duration of the echo), gives a fringe pattern of width $\sim 1/$(echo duration) $\gg T^{-1}$. Thus CRSF is much better suited for high-precision spectroscopy than traveling-wave photon echoes.

The fringe pattern in CRSF extends for a range of detuning $|\Delta|\tau \lesssim 1$, after which it disappears. This result is in contrast to typical Ramsey fringe patterns where only the central fringe may be seen (the other fringes are lost owing to phase destruction arising from different values of T for different velocity groups).

V. COLLISIONS

CRSF offers some interesting possibilities for collisional studies. Echo formation is intimately related to the spatial phases acquired by atoms as a result of their motion following application of the field. An echo corresponds to the rephasing of the signal at some particular instant $t = t_1 + nT$ when the atoms of velocity v_z are at distance nv_zT from their position at the time of the second pulse (see Fig. 7). Collisions during the time of flight, which prevent the atoms of a given v_z from being at the right position at the right time, result in a decrease of the echo intensity. This phenomenon of "collisional Doppler dephasing" was already observed in photon-echo experiments.[4] In that case the signal reflects only the evolution of the first spatial harmonic of the atomic coherence. In CRSF, the spatial harmonics of the population difference, as well as coherences, contribute to the echo formation. Thus the CRSF method extends the possibility of observing a "collisional Doppler dephasing effect" to the population difference. Moreover, the spatial structure may be probed systematically since every spatial harmonic produces a CRSF echo. However, the relative contribution of an harmonic decreases with increasing n since the detected atoms have a phase associated with the nth harmonic during the time between the two pulses only and this delay is smaller and smaller in comparison with the total time of flight $(n+1)T$ as n increases. Therefore most of the interest of the method seems to be concentrated in the first few echoes.

It is true that the observed microscopic collisional process—namely, the velocity-changing process—is the same one that can be investigated in steady-state saturation spectroscopy (SSSS).[15] However in SSSS the contribution of the coherence and of the level population are mixed in the same signal. This may present difficulties of interpretation when coherence and level populations are both sensitive to the velocity changing effect. In contrast in CRSF the occurence of distinct echoes enables one to separate the coherence and the level population signals.

In order to illustrate the physics involved in collisional Doppler dephasing, we adopt a simple model with the following features: (i) binary foreign-gas collisions in the impact approximation, (ii) equal natural decay and inelastic collisional rates for levels 1 and 2 (Ref. 16), (iii) inelastic collisions that can be accounted for by one rate constant Γ_1 for all density matrix elements, and (iv) short-pulse times $ku\tau \ll 1$ such that all velocity subclasses are equally excited.[17] With these assumptions we need consider only elastic collisions and do so using three collision models.[18]

(a) In the first model, collisions are assumed to produce only instantaneous phase changes on atomic coherences. This model is valid generally for

electronic and vibrational transitions.[18] For echoes driven by coherences, the effect of collisions is to replace γ_{12} by a collision broadened Γ_{12} and Δ by a collisionally shifted Δ' giving a maximum echo amplitude

$$\mathcal{E}_{\max}(t_1+nT) = (-)^n 4\pi kl \int dv_z N_0(v_z) \times J_{n+1}(2\chi\tau_0) J_n(2\chi\tau_1) \times e^{-\Gamma_1(1+n)T} e^{-\Gamma_{12}(1+n)T} \cos\Delta' T. \quad (12)$$

For echoes driven by populations, the Doppler phase factor $\exp\int_0^T inkv_z\,dt$ developed between t_0 and t_1 by the nth harmonic (n even), must be averaged over velocity-changing collisions. Following Ref. 4, one can obtain

$$\mathcal{E}_{\max}(t_1+nT) = (-)^n 4\pi kl \int dv_z N_0(v_z) J_{n+1}(2\chi\tau_0) \times \tfrac{1}{2} \sum_i J_n(2\chi\tau_1) e^{-\Gamma_1(1+n)T} e^{-\gamma T} e^{-\Gamma_{12} nT} \times \begin{cases} \exp[-\alpha\Gamma_i (nk\Delta u)^2 T^3], & nk\Delta u T \ll 1, \\ \exp(-\Gamma_i T), & nk\Delta u T \gg 1. \end{cases} \quad (13)$$

where Γ_i is the state i elastic collision rate, Δu is the rms change in velocity per collision and α is a constant of order unity which depends on the specific collision kernel describing the collisions.[19] Thus, one can probe elastic velocity-changing collisions with this method by studying the maximum echo amplitude of even harmonics as a function of pulse separation T. Note the possibility of a different functional dependence on T for even and odd harmonics.

(b) In the second collision model, valid generally for rotational and some vibrational transitions, collisions are assumed to be velocity changing in their effect on coherences.[18] In this model, the elastic scattering amplitudes are identical for levels 1 and 2; a state independent collision interaction can lead only to velocity changes (no instantaneous phase changes) associated with level coherences. Collisions affect populations and coherences in the same manner in this model, resulting in a maximum echo amplitude depending on an average of

$$\exp\left(in\int_0^T kv_z\,dt - i\int_T^{(n+1)T} kv_z\,dt\right)$$

over collisions, and given by[4,19]

$$\mathcal{E}_{\max}(t_1+nT) = (-)^n 4\pi kl \int dv_z N_0(v_z) J_{n+1}(2\chi\tau_0) J_n(2\chi\tau_1) e^{-\Gamma_1(1+n)T} e^{-\gamma_{12} nT} \left(\frac{1-(-)^n}{2}\cos\Delta T e^{-\gamma_{12}T} + \frac{1+(-)^n}{2} e^{-\gamma T}\right) \times \begin{cases} \exp[-\alpha\Gamma(nk\Delta u)^2 T^3(1+n)], & nk\Delta u T \ll 1, \\ \exp[-\Gamma(1+n)T], & nk\Delta u T \gg 1, \end{cases} \quad (14)$$

where n is even or odd.

(c) A modified collision model, valid for collision interactions that are nearly state independent allows for both a velocity change and small phase shift to occur in level coherences as a result of a collision. This model, which may be valid for some vibrational transitions, can be described by replacing γ_{12} and Δ appearing in Eq. (14) by collisionally modified values Γ_{12} and Δ'. It should be noted that even small collisional shifts may be important in high precision spectroscopy.

An examination of Eqs. (13) and (14) reveals the special functional dependence on T in the factor which comes from velocity changes in small angle scattering. Thus CRSF could be very useful to extract this latter effect from the background of other collisional contributions (inelastic collisions, phase-interrrupting collisions, strong collisions). Photon echo in traveling waves has already proved useful for that purpose[4] but, as it has been said previously, coherences only may be probed using classical photon echoes, while CRSF allows a study of collisional effects on level populations as well. The same possibility of studying small velocity changes is also present in time resolved saturation spectroscopy[1,4] but the signal is then an intricate mixture of contributions from both coherences and level populations. An alternative method for studying the effects of velocity-changing collisions on level populations using stimulated photon echoes has recently been reported.[20]

ACKNOWLEDGMENTS

One of us (J.L.L.G.) is grateful to New York University for welcoming him for a stay during which this work was prepared. Support was received from the U. S. Office of Naval Research and the New York University Challenge Fund.

APPENDIX A: SOLUTION OF THE EQUATIONS OF MOTION

The first step is to solve the nonstationary equations of motion in the presence of a permanent standing-wave field. We seek a solution to describe the evolution of the system within a short time τ after the field has been switched on assuming the following conditions

$$|\Delta|\tau \ll 1, \quad \gamma_{ij}\tau \ll 1.$$

Starting with Eqs. (1), and using the new variables

$$\tilde{\rho}_{12} = \rho_{12} e^{i\omega t}, \quad D = \tilde{\rho}_{12} - \tilde{\rho}_{21},$$
$$S = \tilde{\rho}_{12} + \tilde{\rho}_{21}, \quad N = \rho_{22} - \rho_{11}, \tag{A1}$$

we obtain the set of equations:

$$\dot{N} + v_z \frac{\partial}{\partial z} N = 2i\chi D \sin kz, \tag{A2a}$$

$$\dot{D} + v_z \frac{\partial}{\partial z} D = 2i\chi N \sin kz, \tag{A2b}$$

$$\dot{S} + v_z \frac{\partial}{\partial z} S = 0. \tag{A2c}$$

The spatial derivative is eliminated by substitution using Fourier-series developments for the variables N, D, S:

$$\dot{N}_n + inkv_z N_n = \chi(D_{n-1} - D_{n+1}), \tag{A3a}$$
$$\dot{D}_n + inkv_z D_n = \chi(N_{n-1} - N_{n+1}), \tag{A3b}$$
$$\dot{S}_n + inkv_z S_n = 0, \tag{A3c}$$

where the Fourier components are defined by

$$A = \sum_{n=-\infty}^{\infty} A_n e^{nikz}, \quad A = D, S, N, \tag{A4}$$

at $t = t_0$, $D_0 = 0$, and $N_0 \neq 0$. It then follows from Eqs. (A3), that N_n is nonzero for even n only and D_n is nonzero for odd n only. Consequently, Eqs. (A3a) and (A3b) may be written in the form

$$\dot{y}_n + inkvy_n = \chi(y_{n-1} - y_{n+1}), \tag{A5}$$

where $y_n = N_n$ for even n and $y_n = D_n$ for odd n. The y_n may be regarded as the components of a vector Y which can be expanded on a basis of eigenvectors of Eq. (A5). The components x_n of an eigenvector X associated with the eigenvalue λ satisfy

$$\dot{x}_n = \lambda x_n$$

and we obtain the system of linear equations

$$(\lambda + inkv)x_n = \chi(x_{n-1} - x_{n+1}). \tag{A6}$$

Equation (A6) may be solved by a method analogous to that used by Feldman and Feld.[21] One sets

$$x_n = (-i)^n C_\nu(\zeta), \tag{A7}$$

with $\nu = n - i\lambda/kv_z$ and $\zeta = 2\chi/kv_z$, which transforms Eq. (A6) into

$$C_{\nu+1} + C_{\nu-1} = (2\nu/\zeta)C_\nu. \tag{A8}$$

The general solution of this system is

$$C_\nu(\zeta) = AJ_\nu(\zeta) + BJ_{-\nu}(\zeta), \tag{A9}$$

where the J_ν's are Bessel functions. In terms of the initial variables we obtain

$$x_n = (-i)^n \left[A(\lambda, \chi, kv_z, t) J_{n - i\lambda/kv_z}\left(\frac{2\chi}{kv_z}\right) + B(\lambda, \chi, kv_z, t) J_{-n + i\lambda/kv_z}\left(\frac{2\chi}{kv_z}\right) \right].$$

Since there is no damping in the initial equations, we retain only the purely imaginary eigenvalues in (A6). An even more-restrictive condition on the eigenvalues is placed by requiring $x_n \to 0$ as $n \to \infty$ for convergence of series (A4). Since $J_\nu(z)$ diverges when $n \to -\infty$ and ν is not an integer, we keep λ such that $i\lambda/kv_z$ is an integer. Thus the general solution for $y_n(t)$ given as a linear combination of the $x_n(t)$ is

$$y_n(t) = (-i)^n \sum_{p=-\infty}^{+\infty} a_p(\chi, kv_z) \times J_{n+p}\left(\frac{2\chi}{kv_z}\right) e^{ipkv_z(t-t_0)}. \tag{A10}$$

In order to express $y_n(t)$ in terms of initial conditions, Eq. (A10) is inverted at $t = t_0$, using the closure relation of Bessel functions[22]

$$\sum_{m=-\infty}^{+\infty} J_m(r) J_{m'}(r) = \delta_{m,m'}, \tag{A11}$$

to obtain

$$a_p(\chi, kv_z) = \sum_m J_{m+p}\left(\frac{2\chi}{kv_z}\right) y_m(t_0) i^m. \tag{A12}$$

Substituting Eq. (A12) into (A10) and using the summation formula for Bessel functions[22]

$$e^{im(\pi/2 - \phi/2)} J_m\left(2r \sin\frac{\phi}{2}\right) = \sum_{s=-\infty}^{+\infty} J_s(r) J_{s+m}(r) e^{is\phi}, \tag{A13}$$

we finally obtain

$$y_n(t) = \sum_m y_m(t_0) e^{-i(n+m)(kv_z/2)(t-t_0)} \times J_{n-m}\left(\frac{4\chi}{kv_z} \sin\frac{kv_z(t-t_0)}{2}\right). \tag{A14}$$

This solution is equivalent to that obtained in Appendix B by directly integrating Eqs. (A2). One notes that the nth harmonic is driven by all mth harmonics present at t_0.

This result enables us to calculate the polarization of the gas sample after a sequence of two square pulses. At t_0, the only nonzero spatial component is $N_0 = y_0$. The external field is on until $t_0 + \tau_0$. At this time the atomic spatial components are

$$y_n(t_0+\tau_0) = N_0(t_0) e^{-inkv_z\tau_0/2} J_n\left(\frac{4\chi}{kv_z}\sin\frac{kv_z\tau_0}{2}\right),$$

$$S_n = 0.$$

Following the pulse, the atoms evolve freely, and obey the equations:

$$\begin{aligned} &\dot{N}_n + inkv_z N_n + \gamma N_n = 0, \\ &\dot{D}_n + inkv_z D_n + \gamma_{12} D_n = i(\omega-\omega_0) S_n, \\ &\dot{S}_n + inkv_z S_n + \gamma_{12} S_n = i(\omega-\omega_0) D_n, \end{aligned} \tag{A15}$$

where, for sake of simplicity, we have assumed that $\gamma_{11} = \gamma_{22} = \gamma$. At time t_1, the solutions are

$$\begin{aligned} N_n(t_1) &= N_n(t_0+\tau_0)\exp[-\gamma(t_1-t_0) - inkv_z(t_1-t_0)], \\ D_n(t_1) &= D_n(t_0+\tau_0)\cos(\omega-\omega_0)(t_1-t_0) \\ &\quad \times \exp[-inkv_z(t_1-t_0-\tau_0) - \gamma_{12}(t_1-t_0)], \\ S_n(t_1) &= iD_n(t_0+\tau_0)\sin(\omega-\omega_0)(t_1-t_0) \\ &\quad \times \exp[-inkv_z(t_1-t_0-\tau_0) - \gamma_{12}(t_1-t_0)]. \end{aligned} \tag{A16}$$

The field is switched on from t_1 to $t_1+\tau_1$, and $y_n(t_1+\tau_1)$ can be determined from Eq. (A14) using initial conditions (A16). Following this pulse the system evolves freely until time t according to Eqs. (A15).

At time t, one must calculate

$$\bar{P}(v_z, t) = 2\frac{k}{\pi}\int_0^{\pi/k} P(v_z, z', t) \times \sin kz'\, dz', \tag{A17}$$

where

$$\begin{aligned} P(v_z, z, t) &= \mu(\rho_{12} + \rho_{21}) \\ &= \mu(S\cos\omega t - iD\sin\omega t). \end{aligned} \tag{A18}$$

Substituting (A18) into (A17) and using the Fourier expansions of D and S, one finds

$$\bar{P}(v_z, t) = \bar{P}_c(v_z, t)\cos\omega t + \bar{P}_s(v_z, t)\sin\omega t, \tag{A19}$$

where

$$\bar{P}_c(v_z, t) = i\mu(S_1 - S_{-1})$$

and

$$\bar{P}_s(v_z, t) = \mu(D_1 - D_{-1}).$$

The quantities $S_{\pm1}, D_{\pm1}$ calculated by the procedure above are

$$\begin{aligned} D_{\pm1} &= N_0\cos[\Delta(t-t_1)](A_\pm\cos\Delta T e^{-\gamma_{12}T} + B_\pm e^{-\gamma T}), \\ S_{\pm1} &= iN_0\sin[\Delta(t-t_1)](A_\pm\cos\Delta T e^{-\gamma_{12}T} + B_\pm e^{-\gamma T}), \end{aligned} \tag{A20}$$

where[23]

$$\left.\begin{aligned} A_\pm &= \sum_{\text{odd } n} \\ B_\pm &= \sum_{\text{even } n} \end{aligned}\right\} (-)^{n+1} J_{n\pm1}\left(\frac{4\chi}{kv_z}\sin\frac{kv_z\tau_1}{2}\right) J_n\left(\frac{4\chi}{kv_z}\sin\frac{kv_z\tau_0}{2}\right) \times \exp\left[-ikv_z\left(nT \pm (t-t_1) - \frac{n}{2}(\tau_0-\tau_1) \pm \frac{\tau_1}{2}\right) - \gamma_{12}(t-t_1)\right]. \tag{A21}$$

Using the symmetry properties of the Bessel functions one finds the echo amplitude

$$\mathcal{E}(t) = 2\pi kl\int dv_z[\bar{P}_c(v_z,t)^2 + \bar{P}_s(v_z,t)^2]^{1/2} = 4\pi kl\int dv_z N_0(v_z)[A\cos(\Delta T)e^{-\gamma_{12}T} + Be^{-\gamma T}], \tag{A22}$$

where

$$\left.\begin{aligned} A &= \sum_{\text{odd } n} \\ B &= \sum_{\text{even } n} \end{aligned}\right\} (-)^n J_{n\pm1}\left(\frac{4\chi}{kv_z}\sin\frac{kv_z\tau_1}{2}\right) J_n\left(\frac{4\chi}{kv_z}\sin\frac{kv_z\tau_0}{2}\right) \times \cos\left\{kv_z\left[n\left(T - \frac{\tau_0-\tau_1}{2}\right) - \left(t - t_1 + \frac{\tau_1}{2}\right)\right]\right\} \exp -\gamma_{12}(t-t_1). \tag{A23}$$

APPENDIX B

In Appendix A we solved the equations in a manner that exhibits the successive echoes which are associated with the Fourier components of the solution. The equations may also be solved directly to exhibit the motion of a group of atoms starting at (v_z, z_0, t_0). Adding Eqs. (A2a) and (A2b) term to term, we obtain

$$\dot{y} + v_z \frac{\partial y}{\partial z} = 2i\chi y \sin kz , \tag{B1}$$

where

$$y = N + D . \tag{B2}$$

Changing variables (z, t) to $(x = z - v_z t, t)$ one gets

$$\frac{\partial y}{\partial t} = 2i\chi y \sin k(x + v_z t) . \tag{B3}$$

The integration leads to

$$y(x, t) = y(x, t_0) \times \exp\left(2i\chi \int_{t_0}^{t} \sin k(x + v_z t')\, dt'\right), \tag{B4}$$

where

$$x = z - v_z t = z_0 - v_z t_0 .$$

With a boundary value condition at (z_0, t_0), one obtains

$$y(z_0 + v(t - t_0), t) = y(z_0, t_0) \exp\left(2i\chi \int_{t_0}^{t} \sin k(z_0 + v_z(t' - t_0))\, dt'\right).$$

As an atom experiences the field $\chi(z_0, t' - t_0) = \chi \sin k(z_0 + v_z(t' - t_0))$ at time t', the integral in (B5) can be understood as an average over the field amplitude along the atomic path during the pulse.

Thus we get

$$(t - t_0)\langle \chi(z_0, t' - t_0)\rangle_{t_0 \to t} = \chi \int_{t_0}^{t} \sin k(z_0 + v_z(t' - t_0))\, dt'$$

and

$$N(z_0 + v(t - t_0), t_0) = N(z_0, t_0) \cos[2(t - t_0)\langle \chi(z_0, t' - t_0)\rangle] - D(z_0, t_0) \sin[2(t - t_0)\langle \chi(z_0, t' - t_0)\rangle] ,$$

$$D(z_0 + v(t - t_0), t_0) = D(z_0, t_0) \cos[2(t - t_0)\langle \chi(z_0, t' - t_0)\rangle] + N(z_0, t_0) \sin[2(t - t_0)\langle \chi(z_0, t' - t_0)\rangle] .$$

[1] T. W. Hänsch, I. S. Shahin, and A. L. Shawlow, Phys. Rev. Lett. 27, 707 (1971); Ph. Cahuzac and X. Drago, Opt. Commun. 24, 63 (1978).

[2] R. G. Brewer and R. L. Shoemaker, Phys. Rev. A 6, 2001 (1972).

[3] J. P. Gordon, C. H. Wang, C. K. N. Patel, R. E. Slasher, and W. J. Tomlinson, Phys. Rev. 179, 294 (1969).

[4] P. R. Berman, J. M. Levy and R. G. Brewer, Phys. Rev. A 11, 1668 (1975).

[5] S. Haroche, J. A. Paisner, and A. L. Shawlow, Phys. Rev. Lett. 30, 948 (1973).

[6] J. R. R. Leite, R. L. Sheffield, M. Ducloy, R. D. Sharma, and M. S. Feld, Phys. Rev. A 14, 1151 (1976).

[7] J. C. Mac Gillivray and M. S. Feld, Phys. Rev. A 14, 1169 (1976).

[8] Ye. V. Baklanov, V. P. Chebotayev, and B. Ya. Dubetsky, Appl. Phys. 11, 201 (1976).

[9] J. C. Bergquist, S. A. Lee, and J. L. Hall, Phys. Rev. Lett. 38, 159 (1977).

[10] V. P. Chebotayev, A. V. Shishayev, B. Ya. Yarshin, and L. S. Vasilenko, Appl. Phys. 15, 43 (1978).

[11] S. N. Bagayev, V. P. Chebotayev, and A. S. Dychkov, Appl. Phys. 15, 209 (1978); V. P. Chebotayev, *ibid.* 15, 219 (1978).

[12] M. M. Salour and C. Cohen-Tannoudji, Phys. Rev. Lett. 38, 757 (1977).

[13] V. P. Chebotayev, N. M. Dyuba, M. I. Skvorstov, and L. S. Vasilenko, Appl. Phys. 15, 319 (1978).

[14] The values for $n = 1$ are close to those required to maximize the classical photon echo: $2\chi\tau_0 = \frac{1}{2}\pi$, $2\chi\tau_1 = \pi$.

[15] S. N. Bagaev, E. V. Baklanov, and V. I. Chebotayev, Zh. Eksp. Teor. Fiz. Pis'ma Red. 16, 15 (1972); 16, 344 (1972) [JETP Lett. 16, 9 (1972); 16, 243 (1972)]; P. W. Smith and T. W. Hänsch, Phys. Rev. Lett. 26, 740 (1971); C. Bréchignac, R. Vetter, and P. R. Berman, J. Phys. B 10, 3443 (1977); Phys. Rev. A 17, 1609 (1978); J. L. Le Gouët, J. Phys. B 11, 3001 (1978).

[16] Unequal decay rates are treated by A. Schenzle and R. G. Brewer [Phys. Rev. A 14, 1756 (1976)].

[17] Longer pulses lead to a modification of the maximum echo amplitude through Eq. (9) and to the possibility that collisions can remove atoms from the limited velocity classes excited by a long pulse. The collisional effect can be compensated for by an appropriate increase in Γ_1.

[18] P. R. Berman, Appl. Phys. (Germany) 6, 283 (1975).

[19] For weak velocity-changing collisions $\alpha = \frac{1}{8}$. [Note: Δu in Ref. 4 $= \sqrt{2}\,(\Delta u)$ of this work.] For weak collisions, an expression for the entire range of $nk\Delta u T$ [see Ref. 4; and A. Flusberg, Opt. Commun. (to be published)] may be obtained. Expressions of the form

$$\left\langle \exp\left(i n \int_{\tau_1}^{\tau_2} k v_z \, dt \right) \right\rangle$$

lead to an echo contribution going as

$$\exp\left[-\int_0^{\tau_2 - \tau_1} \left(\Gamma - \int W(v' \to v) \exp[ink(v - v')t] \, dv' \right) dt \right],$$

where $W(v' \to v)$ is the collision kernel. This equation provides the limits shown in Eqs. (13) and (14).

[20]T. Mossberg, A. Flusberg, R. Kachru, and S. R. Hartmann, Bull. Am. Phys. Soc. 24, 25 (1979).

[21]B. J. Feldmann and M. S. Feld, Phys. Rev. A 1, 1375 (1970).

[22]I. S. Gradshteyn and I. M. Ryzhik, *Table of Integrals Series and Products* (Academic, New York, 1965).

[23]It follows from Eqs. (A19)–(A21) that for short excitation pulses ($ku\tau \ll 1$), the echo frequency is ω_0. This result differs from that for optical Ramsey fringes in which the emission always occurs at frequency ω (Refs. 11 and 13).

ARTICLE 3

PHYSICAL REVIEW A VOLUME 17, NUMBER 1 JANUARY 1978

Effect of velocity-changing collisions upon optical coherences in a three-level system

J.-L. Le Gouët
Laboratoire Aimé Cotton, Centre National de la Recherche Scientifique II, Bâtiment 505, 91405 Orsay, France

P. R. Berman*
Physics Department, New York University, 4 Washington Place, New York, New York 10003
(Received 11 July 1977)

In this work, a theory of laser nonlinear spectroscopy and its application to the study of atomic collisions is developed. A three-level system (TLS) is considered in low-pressure gases. The effect of weak velocity-changing collisions (vcc) upon atomic coherences is introduced into the TLS equations established by Hänsch and Toschek. It appears that a TLS is suitable for the observation of the effect of vcc upon optical coherences.

I. INTRODUCTION

The fruitful development of nonlinear laser spectroscopic techniques during the last few years has provided new evidence for collision-induced homogeneous broadening, shifts, and even distortion of spectral lines in low-pressure gases. Saturated absorption[1-4] and two-photon[5] spectroscopy have been used for such studies.

The use of nonlinear spectroscopy to study collisional effects represents a marked improvement over linear spectroscopy in measuring the effects of velocity-changing collisions (vcc). In linear spectroscopy, one starts with a thermalized sample. Consequently, elastic collisions do not alter the velocity distribution of the various level populations of the atom, which are already in equilibrium. Collisions will affect only the coherence or off-diagonal density-matrix elements, leading to a disturbance of the phase of the atomic oscillators. In general this phase disturbance consists of an inseparable combination of velocity-changing and phase-interrupting effects, although, in certain limits (see below), one contribution can dominate. In linear spectroscopy, effects of vcc are easily lost in the large widths of spectral profiles arising from the Doppler effect. In some cases, the effect of vcc on atomic coherences can be detected by a narrowing of the Doppler profile, but, in general, vcc are difficult to detect in linear spectroscopy.

Nonlinear Doppler-free spectroscopy provides more promise for studying subtle collisional processes. In such experiments one excites a given velocity group of atoms. By probing the system, one can determine the rethermalization of this population velocity group resulting from collisions. Moreover, there are systems where one can attempt to study the effect of velocity-changing collisions on the atomic coherences.

In a three-level system, it is possible to have a saturated absorption signal arising solely from terms related to optical coherences and not dependent on populations. By examining the effect of collisions on these profiles, one eliminates any problems arising from velocity-changing collisions on populations which would tend to mask their effects on "coherences."

There exists a large literature of calculations of velocity-changing collision effects in both linear and nonlinear spectroscopy.[6-10] To our knowledge, no calculation exists in which the model of weak velocity-changing collisions affecting internal coherences in a three-level system (TLS) has been fully explored. In this work, such a model is adopted and may prove relevant to explain recent experimental results involving saturation spectroscopy in a three-level system.[11]

II. TLS UNIDIRECTIONAL SPECTROSCOPY

In a typical experiment, two cw monochromatic collinear laser beams interact with an atomic or molecular gas contained in a low-pressure cell (Fig. 1). The field $E(\omega, k)$ is resonant with and saturates the 1-2 transition alone, selectively exciting optical dipoles with an axial velocity close to zero. The field $E'(\omega', k')$ with a frequency ω' close to that of the 2-3 transition monitors the changes in the velocity distribution and phase coherences of the system, induced by the pump field in the presence or absence of collisions.

The parameter measured in typical experiments[11] is that part of the absorption coefficient of the probe beam containing saturation effects; the most interesting situation occurs with unidirectional beams and $k > k'$.

A theoretical description of this system was given by Hänsch and Toschek.[12] Using perturbation theory, neglecting collisions, and assuming

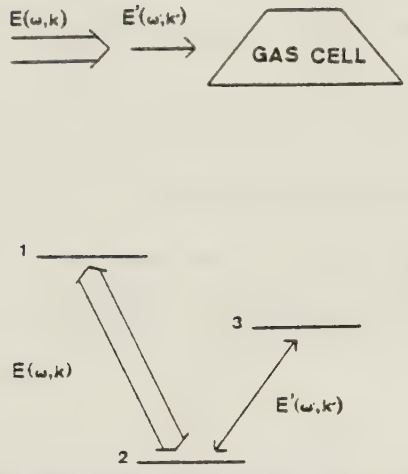


FIG. 1. Experimental situation and the energy-level scheme considered in this work. The frequencies of the fields E and E' are denoted by ω and ω', and the magnitudes of the propagation vectors by k and k'.

the Doppler limit (i.e., Doppler width much larger than decay rates), they obtained the term proportional to E^2 in the absorption coefficient for the field E' as

$$\alpha_3 = 4\pi k' E^2 \operatorname{Im}\chi_3,$$

where

$$\operatorname{Im}\chi_3 = 2\pi^{1/2}\hbar^{-3}\mu_{12}^2\mu_{23}^2(k\bar{v})^{-1}\exp\left(-\frac{(\omega-\omega_{12})^2}{(k\bar{v})^2}\right)$$
$$\times\left[N_{21}\left(\frac{1}{\gamma_2\Gamma_B^0}\,\frac{1}{1+Y^2}+\frac{\omega_{23}}{\omega_{12}}\,\frac{1}{\Gamma_B^0\Gamma_N^0}\,\frac{1-XY}{(1+X^2)(1+Y^2)}\right)\right.$$
$$\left.+N_{23}\left(1-\frac{\omega_{23}}{\omega_{12}}\right)\frac{1}{(\Gamma_N^0)^2}\,\frac{1-X^2}{(1+X^2)^2}\right], \qquad (1)$$

N_{ij} is the population difference between i and j levels at equilibrium in the absence of all fields, γ_i is a level decay rate, γ_{ij} is the natural decay rate of the i–j coherence, ω_{ij} is a resonance frequency, μ_{ij} is the electric dipole moment of the i-j transition, $\bar{v}$ is the most probable atomic speed, and

$$\Gamma_N^0 = (1-\omega_{23}/\omega_{12})\gamma_{23} + (\omega_{23}/\omega_{12})\gamma_{13},$$
$$\Gamma_B^0 = \gamma_{23} + (\omega_{23}/\omega_{12})\gamma_{12},$$
$$X\Gamma_N^0 = Y\Gamma_B^0 = \omega' - \omega_{23} - (k'/k)(\omega-\omega_{12}).$$

Despite the apparent complexity of the expression for $\operatorname{Im}\chi_3$, it is possible to elucidate its physical content. The first term in square brackets is recognized as the usual saturation term resulting from the stepwise absorption of the fields E and E'. The second term is related with a two-quanta Raman-type transition connecting levels 1 and 3. The third term is another two-quanta contribution; it is noticeable that this term exists, even when the medium is transparent to the saturating field ($N_{21}=0$) contrary to the other two terms.

The third term corresponds, in atomic density-matrix formalism, to the following perturbative path:

$$\left\{\begin{matrix}\rho_{22}^{(0)}\\ \rho_{33}^{(0)}\end{matrix}\right\} \xrightarrow{E'} \rho_{23}^{(1)} \xrightarrow{E} \rho_{13}^{(2)} \xrightarrow{E} \rho_{23}^{(3)}.$$

This path does not depend upon saturated diagonal matrix elements. Therefore, vcc effects on populations play no role in this chain, making it well suited for studying the effect of collisions on optical coherences. Consequently, an experimental situation of interest occurs when the population inversion N_{21}, prepared by suitable pumping procedure, is much smaller than N_{23}. In this paper we are concerned only with third term of (1).

The steady-state equations of motion giving rise to the contribution of the third term in (1) are given by

$$[\gamma_{23} - i(\Delta' - k'v_z)]\tilde{\rho}_{23}^{(1)}(\bar{v}) = -i\beta'[\rho_{22}^{(0)}(\bar{v}) - \rho_{33}^{(0)}(\bar{v})],$$
$$\{\gamma_{13} + i[\Delta - \Delta' - (k-k')v_z]\}\tilde{\rho}_{13}^{(2)}(\bar{v}) = i\beta\tilde{\rho}_{23}^{(1)}(\bar{v}), \qquad (2)$$
$$[\gamma_{23} - i(\Delta' - k'v_z)]\tilde{\rho}_{23}^{(3)}(\bar{v}) = i\beta\tilde{\rho}_{13}^{(2)}(\bar{v}),$$

where the pump and probe detunings are $\Delta = \omega - \omega_{12}$ and $\Delta' = \omega' - \omega_{23}$, respectively, $\tilde{\rho}_{ij}(\bar{v})$ is a density-matrix element in a radiation interaction representation,

$$\tilde{\rho}_{13}(\bar{v}) = \rho_{13}(\bar{v}, z, t)\exp\{i[(k-k')z + (\omega'-\omega)t]\},$$
$$\tilde{\rho}_{23}(\bar{v}) = \rho_{23}(\bar{v}, z, t)\exp[i(\omega' t - k'z)],$$

and β and β' are the Rabi frequencies of the transitions and are assumed to be much smaller than γ_{ij} in order that the perturbation calculation be valid.

III. THE EFFECT OF ELASTIC COLLISIONS UPON OPTICAL COHERENCES: A REASONABLE MODEL

The problem of interaction with an electromagnetic field of atoms or molecules subjected to collisions in a gas has already given rise to considerable theoretical studies (a comprehensive bibliography can be found in Ref. 9). The dynamical as well as the internal aspects of collisions have been extensively investigated and totally quantum-mechanical treatments have been achieved.[7,8] However, a lack of information on the interatomic potential prevents one from determining the scattering amplitudes which play a prominent role in all these theoretical calculations. Especially, the angular dependence of these amplitudes seems to be very sensitive—at least in the medium-angle diffusion region—to the precise shape of the potential.

As a consequence, we shall choose a simple empirical model to take into account the effect of elastic collisions upon optical coherences (off-diagonal density-matrix elements).

We assume a separation of collisions into two groups:

(i) Those which occur in a "near region," where the interaction potentials of the two levels involved in the transition are very different. These collisions result in a large abrupt change in phase for the off-diagonal density-matrix elements and consequently in a destroying of the coherence. In other words, coherence cannot be drifted by such a collision from one velocity class to another.

(ii) Those which occur in a "far region," where the interaction potentials of the two levels are so close that the phase-interrupting effect is negligible These collisions result only in a change in the velocity associated with the atomic dipole. This change is necessarily small due to the size of the impact parameter but may still be detectable by laser-spectroscopy techniques. A consequence of these assumptions is a statistical independence of coherence-destroying and velocity-changing collisions. The small change in the velocity of the atom, enables us to use the so-called weak-collision approximation.

The model is expressed mathematically by the addition of a term $R_{ij}|_{\text{coll}}$ to the right-hand side of (2):

$$R_{ij}|_{\text{coll}} = -\gamma_{ij}^{\text{ph}}(\bar{v})\tilde{\rho}_{ij}(\bar{v}) - \Gamma_{ij}^{\text{vc}}(\bar{v})\tilde{\rho}_{ij}(\bar{v}) + \int W_{ij}(\bar{v}' - \bar{v})\tilde{\rho}_{ij}(\bar{v}')\, d\bar{v}', \tag{3}$$

where γ_{ij}^{ph} is the rate of phase-interrupting collisions, $W_{ij}(\bar{v}' - \bar{v})$ is the collision kernel for vcc, and

$$\Gamma_{ij}^{\text{vc}}(\bar{v}) = \int d\bar{v}'\, W_{ij}(\bar{v} - \bar{v}')$$

is the rate of vcc. The collision kernel is assumed to be important in the region where $|\bar{v}' - \bar{v}|$ is much smaller than the mean atomic velocity.

IV. SOLUTION OF THE EQUATIONS OF MOTION

First, we can reduce the velocity dependence of the problem to one dimension by noticing that the orthogonal velocity distribution of the active atoms is hardly perturbed by the saturating beam (propagating along v_z). Therefore one can factorize density-matrix elements:

$$\tilde{\rho}_{ij}(\bar{v}) = \underline{\tilde{\rho}}_{ij}(v_z) W_M(\bar{v}_\perp),$$

where $W_M(\bar{v}_\perp)$ is the equilibrium velocity distribution for the transverse velocity components.

Including the collision terms in equation set (2) and summing it over $\bar{v}_\perp$, neglecting the velocity dependence of Γ^{vc} and γ^{ph}, one gets

$$\begin{aligned}
&[\Gamma_{23} - i(\Delta' - k'v_z)]\underline{\tilde{\rho}}_{23}^{(1)}(v_z) \\
&\qquad = -i\beta' N_{23}(v_z) + \int W_{23}(v_z', v_z)\underline{\tilde{\rho}}_{23}^{(1)}(v_z')\, dv_z', \\
&\{\Gamma_{13} + i[\Delta - \Delta' - (k - k')v_z]\}\underline{\tilde{\rho}}_{13}^{(2)}(v_z) \\
&\qquad = i\beta\underline{\tilde{\rho}}_{23}^{(1)} + \int W_{13}(v_z', v_z)\underline{\tilde{\rho}}_{13}^{(2)}(v_z')\, dv_z', \\
&[\Gamma_{23} - i(\Delta' - k'v_z)]\underline{\tilde{\rho}}_{23}^{(3)}(v_z) \\
&\qquad = i\beta\underline{\tilde{\rho}}_{13}^{(2)} + \int W_{23}(v_z', v_z)\underline{\tilde{\rho}}_{23}^{(3)}(v_z')\, dv_z'
\end{aligned} \tag{4}$$

where

$$\Gamma_{ij} = \gamma_{ij} + \gamma_{ij}^{\text{ph}} + \Gamma_{ij}^{\text{vc}},$$

$$W_{ij}(v_z', v_z) = \int d\bar{v}_\perp\, d\bar{v}_\perp' W_M(\bar{v}_\perp') W_{ij}(\bar{v}' - \bar{v}),$$

and

$$N_{23}(v_z) = N_{23} W_M(v_z).$$

For weak collisions and low pressures, the collision kernels in (4) can be chosen to depend solely on the difference $|v_z - v_z'|$. While kernels of this nature do not satisfy detailed balancing and cannot give rise to collisional narrowing of spectral profiles, they may be used without significant error provided that the effective collisional mean free path is large compared with the appropriate wavelength in the problem. Specifically, one requires[13]

$$k\bar{v} \gg \Gamma_{23}\bar{u}_{23}^2/\bar{v}^2,$$

$$|k - k'|\bar{v} \gg \Gamma_{13}\bar{u}_{13}^2/\bar{v}^2,$$

where $\bar{u}_{ij}$ is the width of the kernel $W_{ij}(v_z - v_z')$ and $\Gamma_{ij}\bar{u}_{ij}^2/\bar{v}^2$ is the effective[13] collision rate. In the frame of this approximation, the following equality holds:

$$\Gamma_{ij}^{\text{vc}} = \int_{-\infty}^{+\infty} W_{ij}(v_z, v_z')\, dv_z = \int_{-\infty}^{+\infty} W_{ij}(v_z', v_z)\, dv_z'. \tag{5}$$

In what follows, we write

$$W_{ij}(|v_z - v_{z'}|) \equiv W_{ij}(v).$$

The equations of motion are most easily solved by a Fourier-transform method.[7] The Fourier transform $\mathcal{F}(\tau)$ of an arbitrary function $f(v_z)$ is defined as

$$\mathcal{F}(\tau) = \left(\frac{k'}{2\pi}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(ik'v_z\tau) f(v_z)\, dv_z.$$

Equation set (4) may be transformed into

$$[\Gamma_{23} - \mathcal{W}'_{23}(\tau) - i\Delta']\underline{\tilde{\rho}}^{(1)}_{23}(\tau) + \frac{d\underline{\tilde{\rho}}^{(1)}_{23}(\tau)}{d\tau} = i\beta'\mathfrak{N}_{23}(\tau)\,,$$

$$[\Gamma_{13} - \mathcal{W}'_{13}(\tau) + i(\Delta - \Delta')]\underline{\tilde{\rho}}^{(2)}_{13}(\tau) - \frac{k-k'}{k'}\frac{d\underline{\tilde{\rho}}^{(2)}_{13}(\tau)}{d\tau} = i\beta\underline{\tilde{\rho}}^{(1)}_{23}(\tau)\,, \quad (6)$$

$$[\Gamma_{23} - \mathcal{W}'_{23}(\tau) - i\Delta']\underline{\tilde{\rho}}^{(3)}_{23}(\tau) + \frac{d\underline{\tilde{\rho}}^{(3)}_{23}(\tau)}{d\tau} = i\beta\underline{\tilde{\rho}}^{(2)}_{13}(\tau)\,.$$

where $\mathfrak{N}_{23}$, $\underline{\tilde{\rho}}_{ij}$, and $\mathcal{W}$ are the Fourier transforms of N_{23}, $\underline{\rho}_{ij}$, and W_{ij}, with

$$\mathcal{W}'_{ij}(\tau) = (2\pi/k')^{1/2}\mathcal{W}_{ij}(\tau)\,.$$

This system is solved as follows:

$$\underline{\tilde{\rho}}^{(1)}_{23}(\tau) = -i\beta'\int_{-\infty}^{\tau}\mathfrak{N}_{23}(\tau')\times\exp\left(\int_{\tau}^{\tau'}[-i\Delta' + \Gamma_{23} - \mathcal{W}'_{23}(\tau'')]\,d\tau''\right)d\tau'\,, \quad (7)$$

$$\underline{\tilde{\rho}}^{(2)}_{13}(\tau) = i\frac{k'}{k-k'}\beta\int_{\tau}^{\infty}d\tau'\underline{\tilde{\rho}}^{(1)}_{23}(\tau')\exp\left(-\int_{\tau}^{\tau'}d\tau''\frac{k'}{k-k'}[i(\Delta-\Delta') + \Gamma_{13} - \mathcal{W}'_{13}(\tau'')]\right), \quad (8)$$

$$\underline{\tilde{\rho}}^{(3)}_{23}(\tau) = i\beta\int_{-\infty}^{\tau}\underline{\tilde{\rho}}^{(2)}_{13}(\tau')\exp\left(\int_{\tau}^{\tau'}d\tau''[-i\Delta' + \Gamma_{23} - \mathcal{W}'_{23}(\tau'')]\right)d\tau'\,. \quad (9)$$

Each of the exponential factors acts as a propagator containing collision and natural damping. Each one drives a density-matrix element from its creation at time τ' due to a field interaction, up to time τ.

Bringing (7) into (8), and (8) into (9), one obtains

$$\underline{\tilde{\rho}}^{(3)}_{23}(\tau) = -i\beta^2\beta'\frac{k'}{k-k'}\int_{-\infty}^{\tau}d\tau'\int_{\tau'}^{\infty}d\tau''\int_{-\infty}^{\tau''}d\tau'''\,\mathfrak{N}_{23}(\tau''')\times\exp\Big(-i\Delta'(\tau'-\tau) - \tilde{\mathcal{W}}_{23}(\tau') + \tilde{\mathcal{W}}_{23}(\tau) - \frac{k'}{k-k'}[i(\Delta-\Delta') + \Gamma_{13}](\tau''-\tau') + \frac{k'}{k-k'}[\tilde{\mathcal{W}}_{13}(\tau'') - \tilde{\mathcal{W}}_{13}(\tau')] + (-i\Delta' + \Gamma_{23})(\tau'''-\tau'') - \tilde{\mathcal{W}}_{23}(\tau''') + \tilde{\mathcal{W}}_{23}(\tau'')\Big)\,, \quad (10)$$

with

$$\tilde{\mathcal{W}}_{ij}(\tau) = \int_0^{\tau}d\tau'\mathcal{W}'_{ij}(\tau') = \int_{-\infty}^{+\infty}dv_z\frac{\sin(k'v_z\tau)}{k'v_z}W_{ij}(v_z)\,, \quad (11)$$

where we have used the fact that $W_{ij}(v_z)$ is an even function.

We are interested in the integral of $\tilde{\underline{\rho}}^{(3)}_{23}(v_z)$ over velocity, since

$$E^2E'\,\mathrm{Im}\chi_3 = \mu_{23}\,\mathrm{Im}\int_{-\infty}^{+\infty}dv_z\,\tilde{\underline{\rho}}^{(3)}_{23}(v_z)\,. \quad (12)$$

The transformation back to velocity space is performed using

$$\int_{-\infty}^{+\infty}dv_z\,\tilde{\underline{\rho}}^{(3)}_{23}(v_z) = \left(\frac{2\pi}{k'}\right)^{1/2}\underline{\tilde{\rho}}^{(3)}_{23}(0)\,. \quad (13)$$

Additional approximations provide a more tractable expression. First, as has been done in arriving at (1), we may assume that the Doppler limit is fulfilled. Consequently, we approximate $N_{23}(v_z)$ by $N_{23}(\Delta/k)$ leading to a value

$$\mathfrak{N}_{23}(\tau) = (2\pi/k')^{1/2}N_{23}(\Delta/k)\delta(\tau)$$

and the result

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\tilde{\underline{\rho}}^{(3)}_{23}(v_z)\,dv_z = i\beta^2\beta'\frac{k'}{k-k'}N_{23}\left(\frac{\Delta}{k}\right)\frac{2\pi}{k'}\left[\int_0^{\infty}d\tau\exp\left((i\Omega' - \Gamma_N)\frac{k}{k-k'}\tau + \frac{k'}{k-k'}\tilde{\mathcal{W}}_{13}(\tau) + \tilde{\mathcal{W}}_{23}(\tau)\right)\right]^2, \quad (14)$$

where

$$\Gamma_N = (1 - \omega_{23}/\omega_{12})\Gamma_{23} + (\omega_{23}/\omega_{12})\Gamma_{13}$$

and

$$\Omega' = \omega' - \omega_{23} - (k'/k)(\omega - \omega_{12})\,.$$

To go further, one needs an explicit form for the collision kernel. Keeping in mind that we have assumed that only distant collisions contribute to the velocity-changing collision kernel, we may conclude that the semiclassical approximation conditions are fulfilled in that region. Then, a Gaus-

sian kernel can be obtained as has been shown by Kolchenko *et al.*[14]

Taking

$$W_{ij}(v_z) = (\Gamma_{ij}^{vc}/\sqrt{\pi}\,\bar{u}_{ij}) \exp(v_z^2/\bar{u}_{ij}^2)\,,$$

using (10), and doing a little algebra, one finally gets

$$\tilde{W}_{ij}(\tau) = \sqrt{\pi}\,\frac{\Gamma_{ij}^{vc}}{k'\bar{u}_{ij}}\,E_2\left(\frac{k'\bar{u}_{ij}\tau}{2}\right),$$

where $E_2(x)$ stands for the error function,

$$E_2(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x e^{-t^2}\,dt\,.$$

The resulting contribution to the imaginary part of χ_3 is now in a form well suited for a computer calculation:

$$\mathrm{Im}\chi_3 = \frac{2\pi}{k}\left(1-\frac{\omega_{23}}{\omega_{12}}\right)\hbar^{-3}\mu_{12}^2\mu_{23}^2 N_{23}\left(\frac{\Delta}{k}\right) \times \mathrm{Re}\left\{\int_0^\infty d\tau \exp\left[(i\Omega' - \Gamma_N)\tau + \frac{\omega_{23}}{\omega_{12}}\sqrt{\pi}\,\frac{\Gamma_{13}^{vc}}{k'\bar{u}_{13}}\,E_2\left(\frac{k'\bar{u}_{13}\tau}{2}\right) + \left(1-\frac{\omega_{23}}{\omega_{12}}\right)\sqrt{\pi}\,\frac{\Gamma_{23}^{vc}}{k'\bar{u}_{23}}\,E_2\left(\frac{k'\bar{u}_{23}\tau}{2}\right)\right]\right\}^2. \tag{15}$$

This is the final expression that we obtain in this paper, taking into account the effect of vcc. When $\Gamma_{13}^{vc} = \Gamma_{23}^{vc} = 0$, one can easily identify (15) with the third term in (1).

V. DISCUSSION

In this section, we emphasize that the effect of vcc depends strongly upon the size of the width of the collision kernel relative to the atomic decay rates. In a characteristic situation, the shape of the signal profile may be noticeably distorted due to the effect of vcc.

In order to isolate the effect of vcc in a single term in Eq. (14), we make use of (5) and obtain an alternative form for (14):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\rho}_{23}^{(3)}(v_z)\,dv_z = i\beta^2\beta'\,\frac{k'}{k-k'}\,N_{23}\left(\frac{\Delta'}{k'}\right)\frac{2\pi}{k}\left[\int_0^\infty d\tau \exp\left(i\Omega' - \Gamma_N^0 - \Gamma_N^{ph})\,\frac{k}{k-k'}\,\tau + \frac{k}{k-k'}\,V(\tau)\right)\right]^2, \tag{16}$$

where

$$V(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \left(\frac{\sin(k'v_z\tau)}{k'v_z} - \tau\right) W_N(v_z) \tag{17}$$

and

$$W_N(v_z) = (k'/k)W_{13}(v_z) + [(k-k')/k]W_{23}(v_z)\,.$$

The entire effect of vcc is contained in $V(\tau)$. To analyze (16) and (17), a parameter of physical interest is the coherence time Γ_c^{-1}, the time at which the real part of the exponential argument in (16) is unity. Depending on the relative size of $k\bar{u}$ and Γ_c, two extreme situations occur [$\bar{u}^2$ is a mean-square change of velocity during a collision associated with the kernel $W_N(v_z)$].

(i) $\Gamma_c \gg k\bar{u}$. In this limit, the sine function in (17) can be expanded in a power series, and the first nonvanishing contribution leads to an exponential in (16) of the form[15]

$$\exp\left[i(\Omega' - \Gamma_N^0 - \Gamma_N^{ph})\,\frac{k}{k-k'}\,\tau - \frac{k}{k-k'}\,\frac{\Gamma_N^{vc}}{6}\,\tau(k'\bar{u}\tau)^2\right].$$

The presence of a cubic term in τ indicates that vcc can give rise to line shape different in form from that obtained assuming either no collisions or only phase-interrupting collisions. The coherence time Γ_c^{-1} is the solution of the cubic equation

$$(\Gamma_N^0 + \Gamma_N^{ph})/\Gamma_c + \tfrac{1}{6}\,\Gamma_N^{vc}(k'\bar{u})^2/\Gamma_c^3 = 1\,.$$

The relative values of $k\bar{u}$, $\Gamma_N^0 + \Gamma_N^{ph}$, Γ_N^{vc} determine the specific effect of the vcc.

For example, if $\Gamma_N^{vc}(k'\bar{u})^2 \ll (\Gamma_N^0 + \Gamma_N^{ph})^3$, the vcc will not significantly alter the phase of the off-diagonal density matrix elements during the coherence time $\Gamma_c^{-1} \simeq (\Gamma_N^0 + \Gamma_N^{ph})^{-1}$. On the other hand, if $\Gamma_N^{vc}(k'\bar{u})^2 \gg (\Gamma_N^0 + \Gamma_N^{ph})^3$, it is the vcc which effectively determine coherence time $\Gamma_c^{-1} \simeq [\Gamma_N^{vc}(k'\bar{u})^2]^{-1/3}$. In this case, the vcc lead to a change in the functional form of the line shape resulting from phase excursions caused by a number of weak vcc with $k\bar{u} < \Gamma_c$.

(ii) $\Gamma_c \ll k'\bar{u}$. The sine function in (17) is rapidly varying for all τ of interest and may be neglected leading to an exponential in (16) of the form

$$\exp[i(\Omega' - \Gamma_N^0 - \Gamma_N^{ph} - \Gamma_N^{vc})\tau k/(k-k')]\,.$$

The net effect of the vcc in this case is to add an

additional rate Γ_N^{vc} to the destruction of atomic coherence. The inverse coherence time is now

$$\Gamma_c = \Gamma_N^0 + \Gamma_N^{ph} + \Gamma_N^{vc} .$$

Therefore, this situation occurs when $k'\bar{u} \gg \Gamma_N^0 + \Gamma_N^{ph} + \Gamma_N^{vc}$ so that each collision is strong enough to cause a total phase destruction of the coherences.

When none of the above limits are realized, (15) and (17) should be used. To have an insight into the physical meaning of these results it is useful to remember the case of level populations (i.e., diagonal matrix elements) on which the effects of vcc is simply understood as a redistribution of the atoms over the velocity space, approaching thermal equilibrium. The vcc act in a pure-classical kinetic way and do not affect the total population of a level (integrated over velocity).

On the contrary, a change of velocity induces a change in the translation or Doppler phase of the off-diagonal density matrix element, which results in an additional decay term of this matrix element.[13] Consequently, the vcc affect the total atomic coherence between two levels (i.e., the coherence integrated over the velocity) and, at the same time, the signal profile.

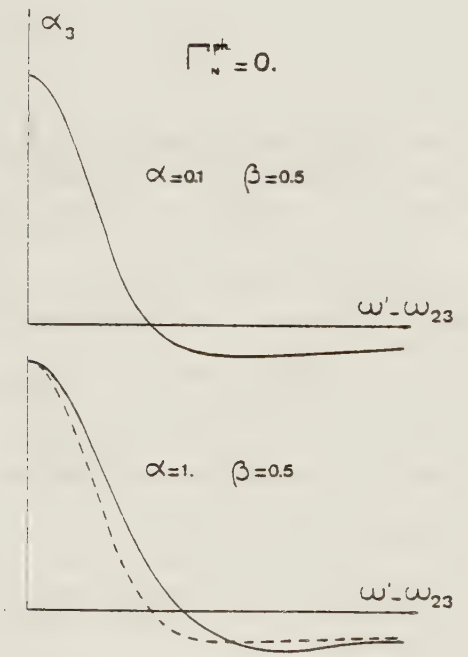


FIG. 2. Saturated absorption profiles for two values of the vcc kernel width. The dashed line represents α_3 in the absence of collisions, and the solid line represents it in the presence of vcc. The parameter α denotes the ratio of the kernel widths of Γ_V^0/k'. In this figure one assumes that there is no effect of phase-interrupting collisions.

We have illustrated these results of Figs. 2 and 3, where Γ^{ph} and N_{12} are fixed to zero, and the following parameters are used:

$$\alpha = k'\bar{u}/2\Gamma_N^0 , \quad \beta = \Gamma_N^{vc}/\Gamma_N^0 .$$

Dashed lines represent the absorption coefficient α_3 in the absence of collisions, and solid lines represent it in the presence of vcc.

Figure 2 shows the evolution of the profile with increasing kernel width, from $k'\bar{u} \ll \Gamma_N^0$ to $k'\bar{u} \sim \Gamma_N^0$. In Fig. 3, this width is constant and two different vcc rates are used. In the absence of vcc the ratio $\alpha_{3\,max}/\alpha_{3\,min}$ is a constant. In the presence of vcc, in addition to a broadening of the curve, the most interesting feature is a change in the value of $\alpha_{3\,max}/\alpha_{3\,min}$, providing a unique signature for the presence of vcc on optical coherences.

These results could be considered as complementary to those of Barantsov *et al.*[16] who have already pointed out the interest of observing the effect of the vcc upon the interference terms in a three-level system; they focused their calculations upon the study of the Dicke effect associated with a microwave transition between two levels connected to a third one by an optical transition and used a strong collision model.

Laser spectroscopy of molecular two-level systems (saturated absorption[17] and photon echo[13])

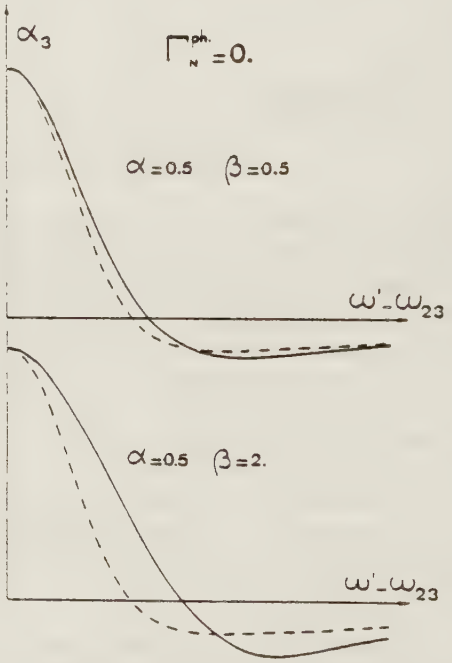


FIG. 3. Saturated absorption profiles for two values of the vcc rate. The parameter β denotes the ratio of the vcc rate to the decay rate Γ_V^0. The dashed and solid lines have the same meaning as in Fig. 2.

has already proved an efficient tool for observing the effect of vcc on optical coherences. On the other hand, observations of collision effects in a three-level system[18,19] have been consistent with an effect of vcc on level populations only; these studies have dealt mainly with the usual saturated contribution resulting from the stepwise absorption of the saturating and probe beams. In this paper, we have shown that TLS experiments, such as that referred to in Ref. 11, can also be used to search for the effect of vcc on optical coherences.

Note added in proof. An article[20] containing a similar calculational method for studying the effects of vcc on coherences using saturated absorption in a two-level system has recently appeared.

ACKNOWLEDGMENT

We are pleased to acknowledge stimulating discussions with Professor P. Toschek.

---

*Supported in part by the U. S. Office of Naval Research under Contract No. N00014-77-C-0553.

[1]S. N. Bagaev, E. V. Baklanov, and V. I. Chebotaev, Pis'ma Red. Zh. Eksp. Teor. Fiz. 16, 15 (1972); 16, 344 (1972) [Sov. Phys. JETP Lett. 16, 9 (1972); 16, 243 (1972)].

[2]P. W. Smith and T. W. Hänsch, Phys. Rev. Lett. 26, 740 (1971).

[3]Ph. Cahuzac, O. Robaux, and R. Vetter, J. Phys. B 9, 3165 (1976).

[4]A. T. Mattick, N. A. Kurnit, and A. Javan, Chem. Phys. Lett. 38, 176 (1976).

[5]F. Biraben, B. Cagnac, and G. Grynberg, J. Phys. (Paris) Lett. 36, 41 (1975).

[6]S. G. Rautian and I. I. Sobel'man, Usp. Fiz. Nauk 90, 209 (1966) [Sov. Phys. Usp. 9, 701 (1967)].

[7]V. A. Alekseev, T. L. Andreeva, and I. I. Sobel'man, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 62, 614 (1972); 64, 813 (1973) [Sov. Phys. JETP 35, 325 (1972); 37, 413 (1973)].

[8]P. R. Berman, Phys. Rev. A 5, 927 (1972); 6, 2157 (1972).

[9]P. R. Berman, Appl. Phys. 6, 283 (1975).

[10]A. P. Kolchenko, A. A. Pukhov, S. G. Rautian, and A. M. Shalagin, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 63, 1173 (1972) [Sov. Phys. JETP 36, 619 (1973)].

[11]Ph. Cahuzac, R. Vetter, and T. E. Toschek, Abstracts of the Fifth International Conference on Atomic Physics, Berkeley, Calif., 1976 (unpublished).

[12]T. W. Hänsch and P. E. Toschek, Z. Phys. 236, 213 (1970).

[13]P. R. Berman, J. M. Levy, and R. G. Brewer, Phys. Rev. A 11, 1668 (1975).

[14]A. P. Kolchenko, S. G. Rautian, and A. M. Shalagin, Rep. Nucl. Phys. Inst. Inst. Semicond. Phys. USSR Acad. Sci. I. A. F. 46–72 (1972).

[15]The integral in Eq. (16) may be expressed in terms of the Hardy integral

$$E_{f3}(Z)=\int_0^\infty \exp(-t^3-3Zt)\,dt,$$

which, for any complex value of Z is represented by the series

$$E_{f3}(Z)=\frac{\pi}{3}\frac{Z^2}{\cos(\pi/6)}\sum_{m=0}^{\infty}\frac{(-)^m Z^{3m}}{\Gamma(m+\frac{1}{3})\Gamma(m+\frac{2}{3})}$$

$$+\frac{\pi}{3\sin(\pi/3)}\left(\sum_{m=0}^{\infty}\frac{(-)^m Z^{3m}}{m!\,\Gamma(m+\frac{2}{3})}-Z\sum_{m=0}^{\infty}\frac{(-)^m Z^{3m}}{m!\,\Gamma(m+\frac{1}{3})}\right)$$

[G. N. Watson, A. Treatise on the Theory of Bessel Functions (Cambridge University, Cambridge, England, 1966).]

[16]V. I. Barantsov, L. T. Boltskikh, and A. K. Popov, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 66, 866 (1974) [Sov. Phys. JETP 39, 419 (1974)].

[17]L. S. Vasilenko, V. P. Kochanov, and V. P. Chebotaev, Opt. Commun. 20, 409 (1977).

[18]T. W. Hänsch and P. E. Toschek, IEEE J. Quantum Electron. 5, 61 (1969).

[19]R. Keil, A. Schabert, and P. E. Toschek, Z. Phys. 261, 71 (1975).

[20]C. J. Bordé, S. Avrillier, and M. Gorlicki, J. Phys. Lett. (Paris) 38, 13 (1977).

ARTICLE 4

Appl. Phys. 20, 83–88 (1979)

Applied Physics

© by Springer-Verlag 1979

Collisional Effects upon Optical Coherences: Experimental Study in a Xenon Three-Level System

Ph. Cahuzac, J. L. LeGouët, P. E. Toschek,* and *R. Vetter*

Laboratoire Aimé Cotton, C.N.R.S. II, bât 505, F-91405 Orsay, France

Received 20 February 1979/Accepted 23 April 1979

Abstract. Laser induced nonlinear absorption profiles in a three-level system have been recorded to study the effect of elastic collisions upon optical coherences. In our particular system, the signal is due to a pure double-quantum term, where we have separated the effect of phase-interrupting collisions from the effect of velocity-changing collisions. Experimental results show that the effect of velocity-changing collisions is very small, and that broadening of the signal is due to phase-interrupting collisions mainly. We are able to determine the increase of the decay rate of the coherent superposition (the "coherence") of two levels of same parity $[d\gamma_{13}/dp = (6.5 \pm 1)\,\mathrm{MHz/Torr}]$ and an upper limit for the mean velocity change $(\bar{u} \lesssim 5\,\mathrm{m/s})$.

PACS: 32, 34, 42.55

It has been shown in a number of papers both theoretically and experimentally that saturated-absorption techniques in two-level atomic systems are an efficient means of detecting and measuring the effects of elastic collisions. These collisions result in broadening and distortion of saturated-absorption profiles due to an intricate mixture of velocity-changing and phase-changing effects upon level populations and optical coherences [1, 2]. In some experiments the effect of velocity changes upon coherences is negligible, and the knowledge of phase-broadening constants has permitted the extraction of velocity-changing effects upon level populations [3, 4]. In other situations, the effect of velocity-changing collisions (VCC) upon coherences is not negligible, but it has been impossible so far to discriminate it from the effect upon populations [5, 6].

In this respect, the situation is more favourable with three-level saturation ("cross-saturation") spectroscopy. Here one saturates the absorption at a given transition 1–2 and probes the nonlinear interaction at another transition 2–3 which shares the common level 2 (see Fig. 1). It was outlined by Hänsch and Toschek [7] and experimentally demonstrated [8] that under certain conditions the signal arises from double-quantum susceptibility terms only, which are related to optical coherences, and not from saturated level populations. This occurs when the difference N_{21} between the equilibrium populations of levels 2 and 1 is much smaller than the difference N_{23} between the equilibrium populations of levels 2 and 3. Thus, such a system is rather suitable to study the effect of VCC upon coherences as well as the effect of phase changes. In particular, this is a means of studying the optical coherences between states 1 and 3 which are not connected by an electric dipole-allowed transition.

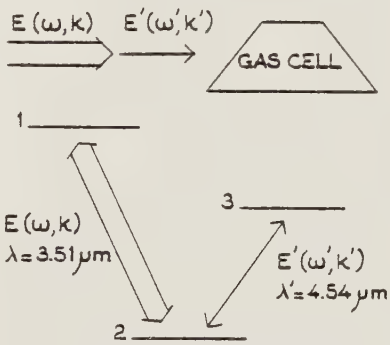


Fig. 1. Experimental arrangement and the energy level scheme

* Permanent address: Institut für Angewandte Physik, Universität Heidelberg, D-6900 Heidelberg, FR Germany.

0340-3793/79/0020/0083/$01.20

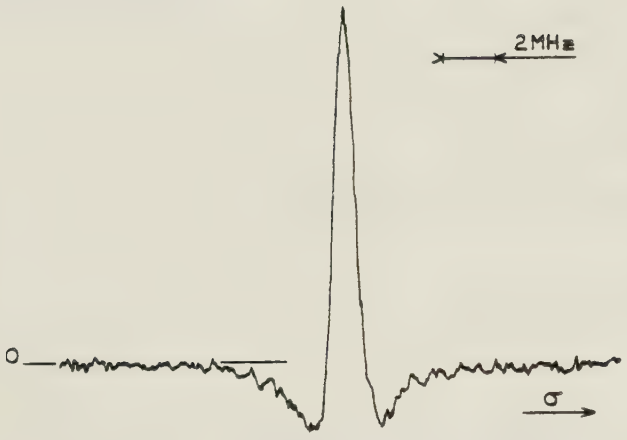


Fig. 2. Typical signal profile recorded at low saturation (Xenon pressure: 25 m Torr)

A few experimental studies of collisional effects in three-level systems have been reported so far, but for all of them the double-quantum terms could not be isolated, and the signal reflected mainly the effect of velocity changes upon level populations [9–11]. Here we report results in which the double-quantum term proportional to N_{23} is the *only* contribution to the signal, and this circumstance has allowed us to study collisional effects upon optical coherences.

In our system, the transition of xenon at

$$\lambda = 3.51\ \mu\text{m}\ (5p^5 5d[7/2]_3 \rightarrow 5p^5 6p[5/2]_2),$$

is saturated, and the transition at

$$\lambda' = 4.54\ \mu\text{m}\ (5p^5 5d[3/2]_2 \rightarrow 5p^5 6p[5/2]_2)$$

is probed. For this system, we have been able to realize the condition $N_{21} \ll N_{23}$* which leads to the intended predominance of a coherent susceptibility term, as stated above. Furthermore, levels 1 and 3 have long lifetimes [12] which provide very narrow resonances (typical width at zero pressure: 1 MHz). Their study is possible in xenon since one can excite xenon discharges at pressures as low as a few millitorr. At last, much information about collisional effects in xenon have been reported [3, 4].

1. Theoretical Background

A theoretical description of the three-level system was proposed in [7]. When using third-order perturbation theory, neglecting collisions, and assuming the Doppler limit, one obtains the modification of the absorption coefficient for the probe field, which is due to the saturator field. In the limit $N_{21} \ll N_{23}$, it is a single term proportional to the saturating intensity E^2

$$\alpha - \alpha_0 = 8\pi^{3/2} \frac{k' E^2}{k\bar{v}\hbar^3} \mu_{12}^2 \mu_{23}^2 \exp\left[-\left(\frac{\omega - \omega_{12}}{k\bar{v}}\right)^2\right] N_{23} \cdot \left(1 - \frac{\omega_{23}}{\omega_{12}}\right) \frac{1}{(\Gamma_N^0)^2} \frac{1 - X^2}{(1 + X^2)^2} \quad (1)$$

where k and k' are the magnitude of the propagation vectors for the saturating and probe fields, respectively, μ_{ij} is the electric dipole moment of the transition $i-j$, ω_{ij} is the resonance frequency, and γ_{ij} is the natural decay rate. The most probable atomic speed is $\bar{v}$, and

$$\Gamma_N^0 = \left(1 - \frac{\omega_{23}}{\omega_{12}}\right) \gamma_{23} + \frac{\omega_{23}}{\omega_{12}} \gamma_{13}, \quad (2)$$

$$X\Gamma_N^0 = (\omega' - \omega_{23}) - (k'/k)(\omega - \omega_{12}). \quad (3)$$

The signal appears as a narrow resonance with negative wings (see Fig. 2); its full width at zero absorption is equal to $2\Gamma_N^0$, and its shape does not depend on Γ_N^0. In the atomic density matrix (ϱ) formalism, this signal corresponds to the following perturbative path:

$$\left.\begin{matrix} \varrho_{33}^{(0)} \\ \varrho_{22}^{(0)} \end{matrix}\right\} \xrightarrow{E'} \varrho_{23}^{(1)} \xrightarrow{E} \varrho_{13}^{(2)} \xrightarrow{E^*} \varrho_{23}^{(3)}.$$

This path does not depend upon saturated diagonal matrix elements, but only upon coherences. The effect of phase-changing collisions is as usual taken into account by a linear increase of the natural decay rates with pressure. The resulting signal width is $2\Gamma_N$. As for the effect of velocity changes, it has been shown that, when the mean velocity change $\bar{u}$ is comparable to Γ_N^0/k', a distortion of the profiles occurs: one observes a broadening and an increase of the depth of the negative wings [13].

This result has been obtained in the framework of the following assumptions: collisions occuring in a "near" region of the interatomic potential (small values of the impact parameter b) destroy coherences and thus do not result in observable velocity changes, whereas collisions which occur in a "far" region (large b) do not interrupt the phase but change the velocity associated with the coherence, e.g., to an electric dipole. This change is necessarily small due to the large size of the impact parameter.

These considerations have determined the choice of the perturbers in our experiments, which represent two extreme cases: Xe and He. In the first case, recent results obtained in a pure xenon saturated-absorption experiment have been satisfactorily interpreted as resulting from a combination of "strong" collisions (small b) and "weak" ones (large b); for weak collisions, parameters have been deduced which show

* This may be surprising since, as is well known, the transition at $\lambda_1 = 3.51\ \mu$m is more favourable to laser emission than the transition at $\lambda_2 = 4.54\ \mu$m. Actually this is due to the difference of the transition probabilities.

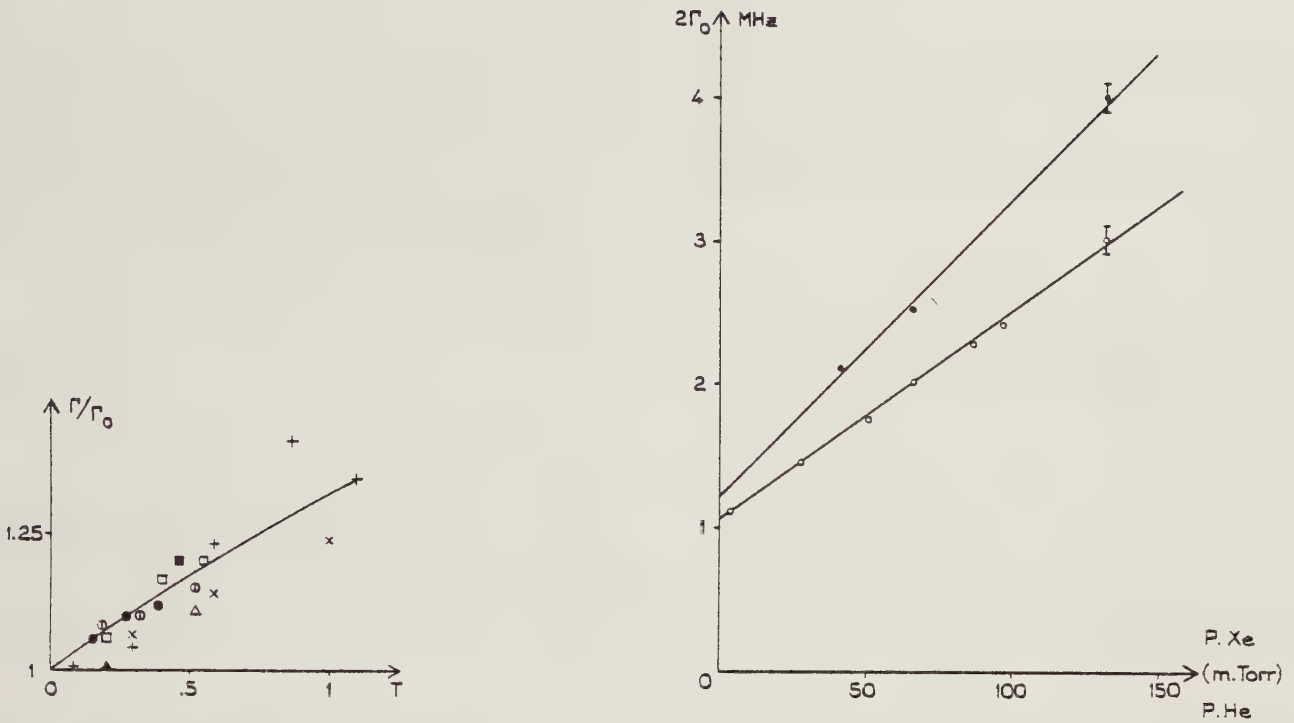


Fig. 3. (a) Γ/Γ_0 vs. saturation parameter T. Experimental points: $\times p_{Xe}$: 27 m Torr, $+p_{Xe}$: 35 m Torr, $\square p_{Xe}$: 50 m Torr, $\circ p_{Xe}$: 65 m Torr, $\diamond p_{Xe}$: 95 m Torr, $\triangle p_{Xe}$: 110 m Torr, $\blacksquare p_{Xe}$: 3 m Torr, P_{He}: 40 m Torr, $\bullet p_{Xe}$: 3 m Torr, P_{He}: 65 m Torr, $\blacktriangle p_{Xe}$: 3 m Torr, P_{He}: 130 m Torr. (b) Broadening of $2\Gamma_0$ vs. Xe and He pressure (○ Xe, ● He)

that the velocity changes are on the order of Γ_N/k' [3]. Thus there is a chance to observe the effect of VCC upon coherences. In the case of helium perturber atoms, other recent results [4] show that collisions with large b have negligible effects in our case, as expected from the small mass ratio and the small dipole polarizability of He in its ground state.

2. Experimental Set-up

The basic elements of the experimental set-up have been described in a previous publication [14]. Two single-mode xenon lasers are used. The first one is frequency-stabilized at the Lamb dip and is used to saturate the absorption at $\lambda = 3.51$ μm for atoms which have zero longitudinal velocity. The second laser oscillates at $\lambda' = 4.54$ μm. It is tunable over a small frequency range (typically 100 MHz) and is used to probe the nonlinear interaction. The two laser beams copropagate inside a discharge tube filled with ^{136}Xe at low pressure and weakly excited by dc current; they are superimposed by use of dichroic fluoride beam combiners which are reflective at 3.50 μm and transparent at 4.54 μm. The beam waists are on the order of 1 mm in the centre of the discharge tube. In order to detect only the signal due to the nonlinear interaction, the saturating beam is chopped at 750 Hz, and the probe signal is phase-sensitively detected. The frequency scanning of the probe is controlled by recording reference fringes which are provided by a multi-path Fabry-Perot interferometer; during the scanning the probe laser output power is stabilized by a servo control. In order to obtain a large dynamic range of the saturator light power ($\lesssim 4$), the 3.5-μm light is amplified in an additional dc He–Xe discharge (length: 60 cm, diameter: 3 cm) or attenuated by an absorber.

Since the studied resonances are very narrow, it proved necessary to eliminate all sources of excess broadening. The bandwidth of frequency fluctuations of the two lasers was reduced to a value which is smaller than 1 MHz per second. It was also indipensable to keep the discharge tubes in a mu-metal box in order to strongly reduce the broadening from the earth's magnetic field. A typical profile which was obtained in pure Xe at low pressure is shown in Fig. 2.

3. Experimental Results

From signal/noise considerations the measurements are necessarily performed at finite values of the saturation by the pump field. The effect of saturation is hardly calculable in the case where VCC play a dominant role and we have chosen to extrapolate the measurements to their limits at zero saturation. For

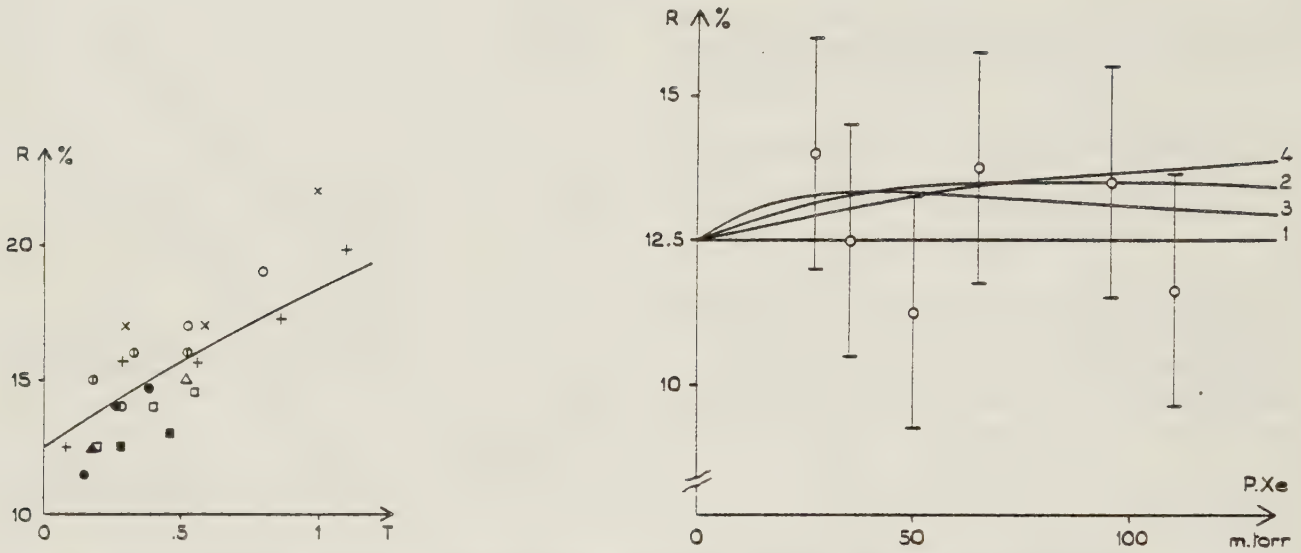


Fig. 4. (a) $R=\alpha_m/\alpha_c$ vs. saturation parameter T. Same definition for experimental points as in Fig. 3a. (b) Experimental values of R, in pure Xe, vs. pressure. Curve *1*: Const. value of R in the absence of VCC (0.125), Curve *2*: $\tilde{u}=5$ m/s, $\Gamma_{vcc}=14\cdot10^6\,s^{-1}\,Torr^{-1}$, Curve *3*: $\tilde{u}=2$ m/s, $\Gamma_{vcc}=35\cdot10^6\,s^{-1}\,Torr^{-1}$, Curve *4*: $\tilde{u}=10$ m/s, $\Gamma_{vcc}=12.6\cdot10^6\,s^{-1}\,Torr^{-1}$

this purpose, the flux of the pump field and the saturation of the absorption were measured at $\lambda=3.51$ μm; then, a saturation parameter T was derived (see the Appendix). Actually, because of the small values of T that we have used in our measurements, a linear extrapolation is always possible, whatever be the influence of VCC. This is shown in Fig. 3a. The line represents the theoretical variation of the ratio $2\Gamma/2\Gamma_0$ vs. T, in the absence of VCC; 2Γ is the width of the signal, as defined above, for a given saturation, and $2\Gamma_0$ is its width at zero saturation. The points represent results of our measurements for various perturber pressures (Xe and He). The variation of $2\Gamma_0$ vs. perturber pressure is represented in Fig. 3b; it appears to be linear within the accuracy of the measurements (±0.1 MHz). Extrapolation to zero Xe pressure leads to a value in agreement with the expected one: $2\Gamma_N^0=1$ MHz.

As explained above, the pressure broadening of $2\Gamma_0$ may be due to phase-interrupting as well as velocity-changing effects. To discriminate them, we have also studied the variations of another quantity: the depth of the negative wings α_m relative to the height of the central peak α_c: $R=\alpha_m/\alpha_c$. We have extrapolated the R values to their limits at zero saturation. Figure 4a represents the theoretical variation of R vs. T, in the absence of VCC, and the experimental points at various perturber pressures. Figure 4b shows the experimental values of R vs. pressure, for pure xenon. The straight line parallel to the abscissa represents the theoretical value of R in the absence of VCC (0.125), R being independent of broadening by phase interruption. As is shown in the figure, one cannot claim a departure of R from this constant value when the error bars are taken into account; thus the presence of VCC is not demonstrated.

At this point, one is allowed to neglect the effect of VCC upon the broadening of 2Γ as a function of pressure and to identify $2\Gamma_0$ with $2\Gamma_N$. Thus, $d(\Gamma_N)/dp=(7.5\pm0.5)$ MHz/Torr (see Fig. 3b). From this value, an upper limit may be calculated for the mean change of velocity $\tilde{u}$ in a collision which does not destroy the coherence. First, we estimate the Weisskopf radius

$$\varrho_w\simeq[d(\Gamma_N)/dN]^{1/2}\cdot(\pi v_r)^{-1/2},$$

where N is the density of perturbers, and v_r is the mean relative velocity. We obtain $\varrho_w\simeq11.5$ Å. Secondly, we use the classical impulse approximation to calculate the change of velocity $\tilde{u}$ at this radius ϱ_w, assuming a purely attractive van der Waals potential determined from the polarizability of xenon atoms in their ground state [15] and from the radius of the optical electron orbit [16]. The result is $\tilde{u}\simeq5$ m/s.

Coming back to Fig. 4b, we have used an expression of [13] to calculate the variation of R vs. pressure which are comparable with our experimental data, when VCC are present and represented by two parameters, $\tilde{u}$ and the collisional rate Γ_{vcc}. We have chosen three sets of parameters, but other sets could be used, of course. For the first set, $\tilde{u}=5$ m/s and $\Gamma_{vcc}=14\cdot10^6\,s^{-1}$ $Torr^{-1}$, the influence of VCC is maximum for a xenon pressure around 70 mTorr (see Fig. 4b). For the second set, $\tilde{u}\simeq2$ m/s, $\Gamma_{vcc}=35\cdot10^6\,s^{-1}\,Torr^{-1}$, the maximum influence of VCC occurs at lower pressures, around

40 mTorr, and for the third set, $\tilde{u}=10$ m/s, $\Gamma_{vcc}=12.6\cdot10^6\,s^{-1}$ Torr^{-1}, the influence is continuously increasing in the pressure range that we have studied here. These parameter values are to be compared with the values deduced from saturated-absorption measurements performed on the xenon line at $\lambda=3.51\,\mu$m [3]. For $\tilde{u}\simeq10$ m/s, the value of Γ_{vcc} obtained in that study was $250\cdot10^6\,s^{-1}$ Torr^{-1}, i.e., twenty times larger than the value found here. One has to remember, however, that the effect of VCC in that observation referred to level populations and not to coherences.

Calculations of the effect of VCC on the width 2Γ on the signal have been made for $\tilde{u}\simeq5$ m/s and $\Gamma_{vcc}=14\cdot10^6\,s^{-1}$Torr^{-1}. They indicate that the effect is negligible in the limits of our experimental accuracy. Thus we can surely identify $2\Gamma_0$ with $2\Gamma_N$ whose broadening only reflects the effect of phase-interrupting collisions. This fact allows the determination of the pressure-dependent decay rate γ_{13} of ϱ_{13}, making use of $d\gamma_{23}/dp=(12\pm3)$ MHz/Torr, which was measured by linear absorption at 4.54 μm [17, 18]. The error of this value contributes only slightly – see (2) – to the pressure variation of γ_{13} which is

$$d\gamma_{13}/dp=(6.5\pm1)\,\text{MHz/Torr}.$$

In the case of Xe–He collisions, our experimental points also agree with the theoretical value $R=0.125$ in the absence of VCC, thus they are compatible with our initial assumption. Since measurements of the broadening by collisional phase interruption do not exist for the line at $\lambda'=4.54\,\mu$m, we cannot deduce the collisional decay rate of ϱ_{13}, however.

In conclusion, we have shown that the effect of VCC upon coherences is very small; we have been able to determine an upper limit for this effect in pure xenon. This smallness leaves it easy to measure the effect of phase-interrupting collisions upon the coherence between states which are not connected by an electric dipole-allowed transition. A better evaluation of the effect of VCC was impossible due to two principal limitations in our experiments: the frequency jitter of the lasers which affects directly the amplitude of the central peak of the signal, and the small gain of the laser oscillation at $\lambda'=4.54\,\mu$m.

So far, the only experiment which has led to a positive result on the effect of VCC upon coherences is that of Berman et al. [19]; it was a photon-echo experiment performed on a molecular system (CH_3F) at $\lambda=10\,\mu$m. The obtained velocity changes were on the order of 0.8 m/s; they correspond to the diffractive region of the interaction potential and are much smaller than the value that we could detect with our experiment. For a study of VCC in optical three-level systems, the resonance has to be narrower than that in the present system by an order of magnitude. This implies, in addition to long-living levels 1 and 3, even a common level 2 of longer lifetime.

Acknowledgements. P. E. Toschek thanks Professors P. Jacquinot and S. Feneuille for a two-month sejour at the Laboratoire Aimé Cotton.

Appendix

The three-level probe gain corresponding to (1), but for *intense* pump field and $k'<k$, was given in [Ref. 7, Eqs. (29), (48), (50)]

$$\alpha=4\pi k'\,\mathrm{Im}\{\chi(v_z)\}, \tag{A.1}$$

where

$$\chi(v_z)=\frac{N_{23}\mu_{23}^2}{\hbar}\cdot\frac{1}{\sqrt{\pi}\,\bar{v}}\exp\left(-\frac{v_z^2}{\bar{v}^2}\right)\cdot\frac{\Delta'-\Delta-i\gamma_{13}+\kappa v_z}{(\Delta'-\Delta-i\gamma_{13}+\kappa v_z)(\Delta'-i\gamma_{23}-k'v_z)-\beta^2}.$$

Here, Δ and Δ' are the frequency detunings of the pump field and probe field, respectively, $\kappa=k-k'$, and $\beta=4\mu_{12}E/\hbar$. The electric pump field amplitude is $E(t)=2E\cos(\omega t-kz)$.

The velocity integration, in the Doppler limit ($k\bar{v}\gg\gamma_{23},\gamma_{13}$), was performed by Feldman and Feld [Ref. 20, Eq. (52)]

$$\chi=\int dv_z\chi(v_z)=\frac{N_{23}\mu_{23}^2}{\hbar}\cdot\frac{1}{\sqrt{\pi}k'\bar{v}}\exp\left(-\frac{(\omega_{12}-\omega)^2}{(k\bar{v})^2}\right)\cdot i\pi g^{-1}[\Delta'-\Delta-i\gamma_{13}+(k/k')(\Delta'-i\gamma_{23})], \tag{A.2}$$

where

$$g=\{[(k/k')(\Delta'-i\gamma_{23})+(\Delta'-\Delta)-i\gamma_{13}]^2-4(k/k')\beta^2\}^{1/2}.$$

The saturator-induced contribution to the absorption coefficient is then obtained by separation of the zero pump field part

$$\chi^{(1)}=\frac{N_{23}\gamma_{23}^2}{\hbar}\frac{1}{k'\bar{v}}\exp\left(-\frac{(\omega_{23}-\omega)^2}{(k'\bar{v})^2}\right)i\sqrt{\pi}.$$

Then $\mathrm{Im}\{\chi\}$ may be arranged in the form

$$\mathrm{Im}\{\chi\}=\mathrm{Im}\{\chi^{(1)}\}-2\sqrt{\pi}\hbar^{-3}\frac{\mu_{12}^2\mu_{23}^2}{k\bar{v}}\exp\left(-\frac{(\omega-\omega_{12})^2}{(k\bar{v})^2}\right)\cdot E^2N_{23}\left(1-\frac{\omega_{23}}{\omega_{12}}\right)\frac{1}{(\Gamma_N^0)^2}\cdot\frac{2X}{a+X}\cdot\frac{1-a^3/X}{(a^4/X^2+1)(a^2+1+T)}, \tag{A.3}$$

where

$$T=4\frac{k'}{k}\cdot\frac{|k|}{k}\cdot\beta^2/(\Gamma_N^0)^2,$$

and

$$2a^2=X^2-1-T+[(X^2-1-T)^2+4X^2]^{1/2}.$$

It is convenient to express T as a function of the parameter $S=4\beta^2/\gamma\gamma_{12}$, where $2/\gamma=1/\gamma_1+1/\gamma_2$.

Thus

$$T=\frac{k'}{k}\cdot\frac{|k|}{k}\cdot\frac{\gamma\gamma_{12}}{(\Gamma_N^0)^2}\cdot S.$$

When $T\to0$, $a\to X$, and $\mathrm{Im}\{\chi\}$ takes on the form given in [7]. It appears that the relevant saturation parameter is T, since the width of $\mathrm{Im}\{\chi-\chi^{(1)}\}$ at zero absorption is approximately given by

$\sqrt{1+T}\,\Gamma_N^0$. Under the experimental conditions, the ratio T/S decreases rapidly when the pressure increases (from 0.2 at 27 mT to 0.08 at 110 mT in pure xenon), which explains the distribution of the experimental data along the T axis in Fig. 4a and b. The expression (A.3) has been used to determine the theoretical curves in these figures.

References

1. V.A. Alekseev, T.L. Andreeva, I.I. Sobelman: JETP **35**, 325 (1972) and **37**, 413 (1973)
2. P.R. Berman: Phys. Rev. A **5**, 927 (1972)
3. Ph. Cahuzac, E. Marié, O. Robaux, R. Vetter, P.R. Berman: J. Phys. B **11**, 645 (1978)
4. J.L. LeGouët: J. Phys. B. **11**, 3001 (1978)
5. L.S. Vasilenko, V.P. Kochanov, V.I. Chebotaev: Opt. Commun. **20**, 409 (1977)
6. V.P. Kochanov, S.G. Rautian, A.M. Shalagin: Zh. Eksp. Teor. Fiz. **72**, 1358 (1977)
7. T.W. Hänsch, P.E. Toschek: Z. Physik **236**, 213 (1970)
8. T. Hänsch, R. Keil, A. Schabert, Ch. Schmelzer, P. Toschek: Z. Physik **226**, 293 (1969)
9. T.W. Hänsch, P.E. Toschek: IEEE J. QE-**5**, 61 (1969)
10. R. Keil, A. Schabert, P.E. Toschek: Z. Physik **261**, 71 (1973)
11. I.M. Beterov, Y.A. Matyugin, V.P. Chebotaev: Zh. Eksp. Teor. Fiz. **64**, 1495 (1973) [JETP **37**, 756 (1973)]
12. M. Aymar: At. Data Nucl. Data Tables **21**, 537 (1978)
13. J.L. LeGouët, P.R. Berman: Phys. Rev. A **17**, 52 (1978)
14. Ph. Cahuzac, R. Vetter: Phys. Rev. A **14**, 270 (1976)
15. A. Dalgarno: Adv. Phys. **11**, 281 (1962)
16. A. Aymar: private communication
17. J. Brochard, R. Vetter: J. Phys. B **7**, 315 (1974)
18. The pressure variation of the third coherence relaxation, γ_{12}, was recently also measured: $d\gamma_{12}/dp = (5.5 \pm 0.7)$ MHz/Torr. See: R. Vetter, E. Marié: J. Phys. B. **11**, 2845 (1978)
19. P.R. Berman, J.M. Levy, R.G. Brewer: Phys. Rev. A **11**, 1668 (1975)
20. B.J. Feldman, M.S. Feld: Phys. Rev. A **5**, 899 (1972)

ARTICLE 5

J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 13 (1980) L147–L152. Printed in Great Britain

LETTER TO THE EDITOR

Depolarising collisions in a three-level system of Xe I

J-L Le Gouet and R Vetter

Laboratoire Aimé Cotton, CNRS II, Bâtiment 505, 91405 Orsay, France

Received 27 November 1979

Abstract. Depolarising collisions are studied in a three-level system $J = 0 \leftrightarrow 1 \leftrightarrow 0$ in Xe I. We separately detect the atoms which have undergone a collisional transfer between Zeeman sublevels and those which have not. The disalignment cross section is measured together with the velocity changes which accompany collisional transfers. These velocity changes appear to be very small.

The study of depolarising collisions has been an important subject of research in the field of optical pumping (Happer 1972) and numerous cross sections for collisional disalignment and disorientation have been measured. With these data valuable information was obtained concerning the anisotopic part of the atomic interaction potential. However, in collisional studies a limitation of optical pumping techniques is that they are not sensitive to atomic velocity, and therefore not sensitive to velocity changes. With non-linear laser spectroscopy techniques one may eliminate this limitation. Some experiments have already been performed using saturated absorption, which were designed to measure simultaneously depolarising collision rates and velocity changes (Hänsch and Toschek 1969, Colomb and Dumont 1977, Pinard *et al* 1979). In these experiments one makes an appropriate choice for the laser beam polarisation and modulates the polarisation of the pump beam so as to select the contribution of a definite atomic multipole component in the saturated absorption signal. However these experiments did not give conclusive results for the velocity changes in depolarising collisions. In fact the atomic multipoles do not seem to be the most appropriate observables for studying collisional transfers between Zeeman sublevels (CTZS) in the framework of non-linear laser spectroscopy†. Besides, the angular momenta of the atomic levels used in the papers quoted above were too large to permit a precise optical selection among sublevels.

In the experiment reported here we have been able to isolate a signal arising from only those atoms which have undergone a CTZS. Following a suggestion of Berman (1976), we have achieved this result in a three-level system with angular momenta $J = 0 \leftrightarrow 1 \leftrightarrow 0$ using two CW lasers to provide the pump and the probe beams. Unlike the two-level system, the three-level one allows a selective monitoring of one level only, i.e.

† For instance the multipole components of a $J = 1$ density matrix are:

$$\rho_0^0 = (\sqrt{3})^{-1}(\rho_{00} + \rho_{11} + \rho_{-1-1}) \qquad \rho_0^1 = (\sqrt{2})^{-1}(\rho_{11} - \rho_{-1-1}) \qquad \rho_0^2 = -\sqrt{\tfrac{2}{3}}\rho_{00} + (\sqrt{6})^{-1}(\rho_{11} + \rho_{-1-1})$$

where ρ_{00}, ρ_{11} and ρ_{-1-1} are the respective populations of the $m = 0$, and -1 multipoles. If ρ_{00} is excited by the pump laser, none of these multipoles is a suitable observable with which to study the collisional transfer from $m = 0$ to $m = \pm 1$ sublevels, since a spurious and often dominant contribution to ρ_0^0 and ρ_0^2 arises from the collisionless part of ρ_{00}, while ρ_0^1 remains zero.

0022-3700/80/050147+06$01.50 © 1980 The Institute of Physics

the level common to the two optical transitions. Moreover, with angular momenta $J = 0 \leftrightarrow 1 \leftrightarrow 0$ only the atoms different from those which have been excited by the pump laser are detected. In addition to disalignment rates we have measured the velocity changes which occur in a CTZS. There is a strong analogy between our work and the determination of momentum transfer in rotationally inelastic molecular collisions using an intermodulated fluorescence type technique (Meyer and Rhodes 1974, Bischel and Rhodes 1976).

A convenient method has been found for xenon and its characteristics are depicted in figure 1. A Xe gas laser provides the pump beam at $\lambda = 3{\cdot}99$ μm. The probe beam is produced by a single-mode dye laser, a modified 580 Spectra Physics model. Addition of a double Michelson mode selector (Pinard *et al* 1978) facilitates the single-mode operation on the edge of the dye amplification range, and a fast stabilisation of the laser on an external Fabry–Perot cavity reduces the jitter to about 2 MHz. The experimental set-up is shown on figure 2. The beams counterpropagate in an absorption discharge tube which contains a mixture of Xe atoms and perturbers. The pump-induced absorption signal is recorded as a function of the probe laser detuning Δ', while the saturating laser is on resonance.

Figure 1. The three-level system under study. The pump beam is resonant with the transition $5d[\frac{1}{2}]_0 \leftrightarrow 6p[\frac{1}{2}]_1$ at $\lambda = 3{\cdot}99$ μm. The probe beam, at $\lambda = 667$ nm, connects levels $7d[\frac{1}{2}]_0$ and $6p[\frac{1}{2}]_1$.

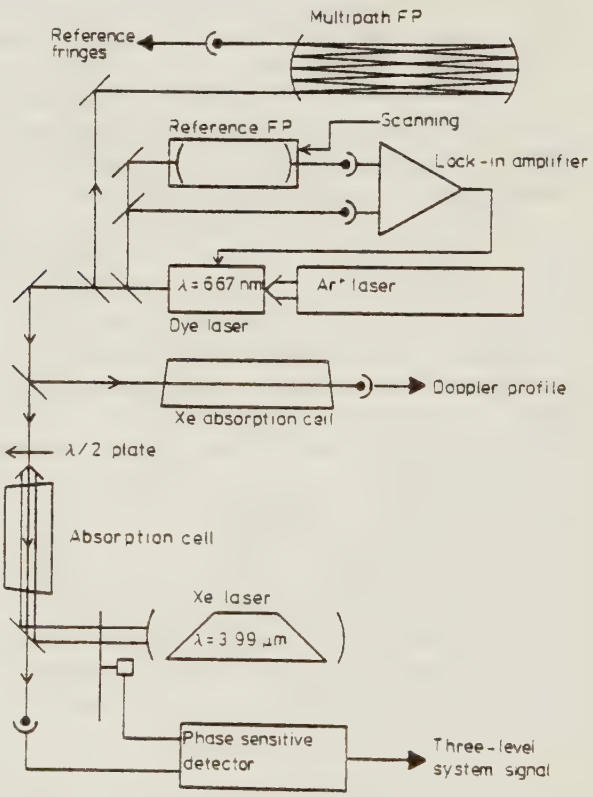


Figure 2. Experimental set-up.

In order to elucidate the role of the Zeeman structure in the signal formation one considers linearly polarised laser beams. With the quantisation axis directed along the polarisation of the pump beam, only the $m = 0$ sublevel is excited and the probe beam monitors the population of the $m = 0$ or the $m = \pm 1$ sublevels according to whether its polarisation is parallel or perpendicular to that of the pump. Thus, the occurrence of a cross-polarisation signal is the signature of a transfer between the sublevels $m = 0$ and $m = \pm 1$. Both parallel and cross-polarisation signals are recorded. The ratio R of the surface areas delimited by these profiles is simply connected to the population n_i of the i sublevels by:

$$R = n_{\pm 1}/n_0. \tag{1}$$

The steady-state rate equations for the populations of the sublevels lead to the following equation which relates the ratio R to the rate $\gamma^{(2)}$ of collisional disalignment.

$$R = \gamma^{(2)}/(3\gamma + \gamma^{(2)}) \tag{2}$$

where γ is the natural decay rate of the level. We attempted to observe the cross-polarisation signal using various collisional partners including Xe, Ne, He, Ar in a pressure range from 0 to 1 Torr. The signal-to-noise ratio was insufficient with Ne and He. In pure Xe the transfer signal was blurred by a broad background which most probably results from radiation trapping by the transition $6p[\frac{1}{2}]_1 \leftrightarrow 6s[\frac{3}{2}]_2$ where the latter level is a metastable one. However, using argon perturbers, we achieved a satisfactory signal. The disalignment total cross section $\sigma^{(2)}$ is derived from $\gamma^{(2)}$ through the usual formula: $\gamma^{(2)} = n\sigma^{(2)}\bar{v}_r$ where n is the perturber density and $\bar{v}_r$ is the mean relative velocity. The experimental points are shown on figure 3. The value obtained ($\sigma^{(2)} = 80 \pm 20$ Å^2) is in good agreement with the cross section calculated in the framework of the dipole–dipole approximation† (87 Å^2).

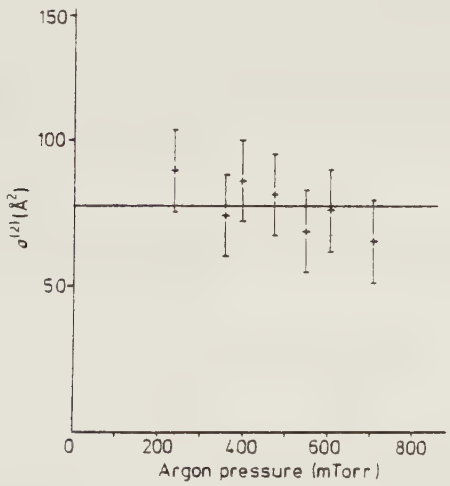


Figure 3. Disalignment cross section of level $6p[\frac{1}{2}]_1$ in Xe I by argon. The cross section is deduced from the measurement of the transfer rate from $m = 0$ to $m = \pm 1$ sublevels. The pressure of Xe is 15 mTorr.

† The theoretical expressions for calculating this cross section may be found in Carrington and Corney (1971). The numerical quantities which we have used are the polarisability of argon, $11{\cdot}08\ a_0^3$ (Dalgarno and Kingston 1960), and the mean square radii for Xe states, $\langle 6p|r^2|6p\rangle = 83{\cdot}06\ a_0^2$, $\langle 5p|r^2|5p\rangle = 6{\cdot}45\ a_0^2$ (M Aymar, private communication).

The shape of the profiles, which we have not yet discussed, is the feature which conveys information on velocity changes. The pump field tuned on resonance excites atoms of axial velocity $v_z = 0$. Thus, among these atoms, those which have not undergone collisions are detected resonantly by the probe field at $\Delta' \simeq 0$. However, some atoms, although resonantly excited by the pump field are scattered by collisions over a certain domain of velocity space. This results in a broadening of the absorption profile of the probe field (Berman 1978). In the previous investigations on velocity changing collision effects in non-linear laser spectroscopy (Berman 1978 and references therein) the signal was an intricate superposition of contributions from atoms which had undergone 0, 1, 2, . . . , collisions. In the present case the cross polarisation signal is essentially free from the collisionless component. Moreover, in order to retain only the one-collision contribution we have worked at sufficiently low pressures to keep the typical collision rate Γ^c noticeably smaller than γ. Therefore we measure a signal with parallel polarisation which is composed almost exclusively of collisionless terms, and a cross-polarisation signal which arises from atoms that have undergone one collision. The relationship between these two profiles may be expressed in a mathematical form by using the collisional transfer kernel

$$W\begin{pmatrix} v'_z \\ 0 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} v_z \\ 1 \end{pmatrix}$$

which is the probability density per unit time for an atom with longitudinal velocity v'_z in sublevel 0 to change its velocity to v_z during a transfer to sublevel 1. One obtains:

$$I_\perp(\Delta') = \frac{1}{\gamma} \int W\begin{pmatrix} v'_z \\ 0 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \Delta'/k' \\ 1 \end{pmatrix} I_\parallel(k' v'_z)\, \mathrm{d}v'_z \tag{4}$$

where $I_\perp(\Delta')$ and $I_\parallel(\Delta')$ are respectively the signal intensities for cross and parallel polarisation as a function of probe detuning. A typical recording is shown on figure 4. The shapes of the experimental $I_\parallel(\Delta')$ and $I_\perp(\Delta')$ do not depart from Lorentzians within the limit of accuracy of our measurements but the width of $I_\perp(\Delta')$ is a little larger than

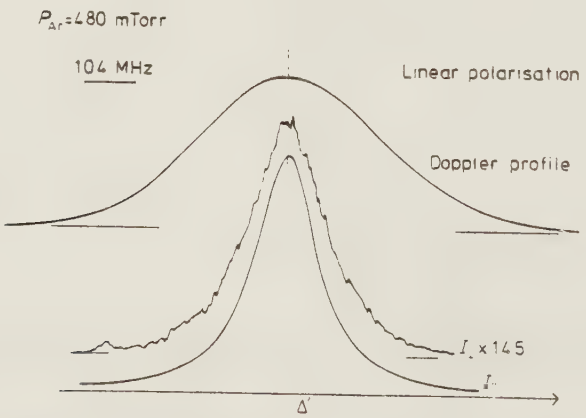


Figure 4. Signal profiles; the similarity between the shapes of $I_\perp$ and $I_\parallel$ is evident as is the small size of the ratio $I_\perp/I_\parallel$.

that of $I_{\parallel}(\Delta')$. Thus to analyse these profiles we assume that the kernel is a Lorentzian function:

$$W\begin{pmatrix} v'_z \\ 0 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} v_z \\ 1 \end{pmatrix} = W\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \frac{(\Delta\vec{v})^2}{(\Delta\vec{v})^2 + (v_z - v'_z)^2}.$$

Comparison between the experimental data and calculated profiles gives $\Delta\vec{v} = 8 \pm 3\ \mathrm{m\,s^{-1}}$. Our ability to satisfactorily interpret the data using such a sharp kernel means that strong collisions with large velocity changes do not contribute to the transfer cross section. This result is consistent with the small depolarising cross section due to strong collisions that one can estimate from the orbital structure of the $5p^5 6p[\frac{1}{2}]_1$ level. The argument for this estimate is based on the conservation, during a collision, of the total angular momentum M, along a given axis of quantisation. Denoting m_l the electronic orbital momentum of the active atom, m_s its spin momentum and m_L the relative angular momentum of the two atoms, one may express M as $M = m_l + m_L + m_s$. During a collision with a rare-gas atom in its ground state, exchange interaction between spins may be neglected (Faroux 1969) so that m_s is conserved. Eventually exchanges can occur only between m_l and m_L, *provided* $l \neq 0$. In our case the $5p^5\ 6p\ [\frac{1}{2}]_1$ level may be decomposed in $^3P_1$ and $^3S_1$ with respective weights 0·23 and 0·77 (Liberman 1969). According to the argument above, depolarising collisions can take place only in the $^3P_1$ state. Thus the cross section of strong depolarising collisions is at most 0·23 times the cross section of strong elastic collisions, a good estimate of which is given by the kinetic cross section (50 $\mathrm{\AA}^2$). The value obtained (11 $\mathrm{\AA}^2$) is too small to yield an observable effect under our present experimental conditions. Otherwise, the small size of the mean velocity change is a general feature of collisional transfers and has already been observed in several experiments (Bischel and Rhodes 1976, Liao *et al* 1979).

To summarise we have developed a technique which enables a direct observation of the velocity change in CTZS. This experiment differs from existing methods (Hänsch and Toschek 1969, Colomb and Dumont 1977, Pinard *et al* 1979) mainly by isolating the non-central interaction processes and by providing a signal more strongly connected with the collision kernel. Experiments are under way to improve the determination of the mean velocity change and to obtain the disorientation cross section by using circularly polarised beams.

We acknowledge helpful suggestions by A Brillet and P Cérez for carrying out the modification to the dye laser.

References

Berman P R 1976 *Phys. Rev.* A **13** 2191–211
—— 1978 *Phys. Rep.* **43C** 102–49
Bischel W K and Rhodes C K 1976 *Phys. Rev.* A **14** 176–88
Carrington C G and Corney A 1971 *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **4** 869–85
Colomb I and Dumont M 1977 *Opt. Commun.* **21** 143–6
Dalgarno A and Kingston A E 1960 *Proc. Phys. Soc.* **74** 424–9
Faroux J P 1969 *Thèse* 72 Paris
Hänsch T W and Toschek P E 1969 *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-5** 61–7
Happer W 1972 *Rev. Mod. Phys.* **44** 169–249
Liao P F, Bjorkholm J E and Berman P R 1979 *Phys. Rev.* A **20** 1489–94

Liberman S 1969 *J. Physique.* **30** 53–62
Meyer T W and Rhodes C K 1974 *Phys. Rev. Lett.* **32** 637–40
Pinard M, Aminoff C G and Laloë F 1978 *Appl Phys.* **15** 371–5
—— 1979 *Phys. Rev.* A **19** 2366–70

ARTICLE 6

Appl. Phys. 23, 33–36 (1980)

Applied Physics

© by Springer-Verlag 1980

Observation of Level Splitting Within the Natural Width by Saturation Spectroscopy

J.-L. Le Gouët and R. Vetter

Laboratoire Aime Cotton*, C.N.R.S. II, bât 505, F-91405 Orsay, France

Received 10 March 1980/Accepted 6 May 1980

Abstract. A saturation-spectroscopy experiment is performed in a three-level system in Xe I, and shows that a narrow dip occurs in the power-broadened Lorentzian response. It is due to the Zeeman splitting of common level by the earth magnetic field. Other splittings, typically larger than 0.2 the natural width, can be observed using this saturation effect. Interpretation is made on the basis of simple realistic assumptions.

PACS: 32.80, 42.65

During the course of collisional studies in a gas cell [1] performed by use of three-level saturation spectroscopy, we have observed a new structure in the response of the system. It consists in a dip which is hollowed in the strongly power-broadened Lorentzian profile at low pressure. This dip is removed when one inserts the active cell inside a μ-metal box which drastically reduces the Zeeman splitting produced by the earth magnetic field. We show in this paper that this new kind of saturation-induced narrow structure results from the non-degeneracy of the level common to the two transitions, and that it could prove of spectroscopic interest for revealing small non-degeneracies when they are hidden by the natural width as it usually occurs in conventional spectroscopy experiments. The validity of our study extends to any type of level structure: Zeeman splitting, hyperfine structure, rovibrational structure.... We identify the origin of the narrow dip in a coupling between the non-degenerate sublevels through the population of the other level involved in the saturated transition.

Experiment and Results

The three-level system under study is $J=0 \leftrightarrow J=1 \leftrightarrow J=0$ in Xe I, where saturation is achieved on the transition at $\lambda = 3.99\ \mu$m and probe is made on the transition at $\lambda' = 667$ nm (Fig. 1a). The experimental set-up has already been described [1]. The saturating field is provided by a Xe gas laser which can be tuned on resonance and the weak probe field is provided by a tunable dye laser operating with Rhodamine 101. The two beams counterpropagate within the active cell, a discharge tube filled with ^{136}Xe at low pressure. Their polarization is linear and perpendicular to the earth magnetic field. The saturation induced absorption signal is recorded as a function of the probe detuning Δ', while the frequency of the saturating laser is fixed. When the active cell is inserted

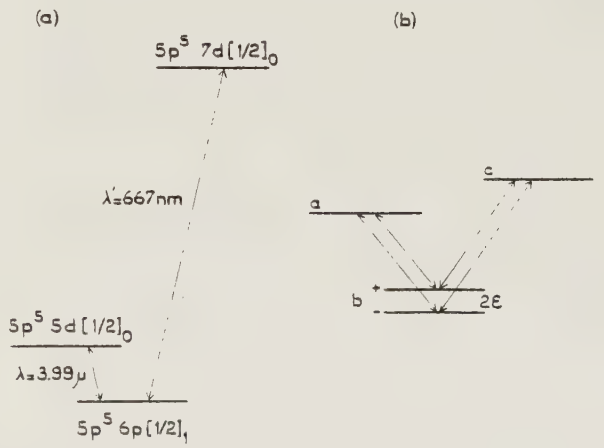


Fig. 1. (a) Three-level system used in our experiment. (b) General scheme of the system. Saturation is performed on $a \leftrightarrow b$ transition and probe is performed on the $b \leftrightarrow c$ one

* Associé à l'Université Paris-Sud.

0340-3793/80/0023/0033/$01.00

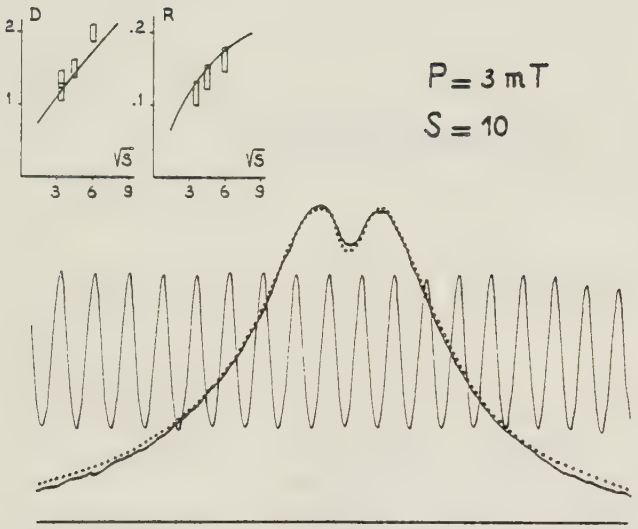


Fig. 2. Typical recorded profile obtained at $p = 3$ mTorr. Calibration fringes are separated by 20.85 MHz. The dots represent the calculated profile. In the inserts are represented the variations of the two maxima separation (D) and of the depth of the dip (R) versus $\sqrt{S}$. Continuous lines represent theoretical variations and rectangles represent measurements with their error bars

within a μ-metal box, we observe the classical signal of a three-level system [2], i.e., in our case, a Lorentzian homogeneous profile broadened by saturation. No dynamic Stark splitting effect can be observed in this gas cell experiment since $\lambda' < \lambda$ [5]. When the μ-metal box is removed, at low pressure ($p < 60$ mTorr) and in the upper range of saturation parameter values which can be obtained with our set-up ($S < 30$), we observe a dip at the top of the profile. It is centered on the probe resonance frequency and is symmetrical when the pump laser is on resonance with the 3.99 μm transition. Its width is on the order of the signal width that we should observe at zero saturation, and it increases quasi-linearly with the amplitude of the laser field. The depth of the dip increases with saturation also. A typical recorded profile is shown on Fig. 2.

Our experimental conditions permit a simple formulation of the problem which emphasizes its generality. With a quantization axis directed along the magnetic field, the net effect of this field is to split the level. Besides, taking advantage of the orthogonality of this field and of the light polarization, one can analyze laser fields as superpositions of σ_+ and σ_- polarizations. Thus, only sublevels $m = \pm 1$ are involved in the transitions. The physical system under consideration belongs to the general scheme of Fig. 1b. Two single-state upper levels a and c are connected by optical transitions to a nearly degenerate common level b which is composed of two substates b_+ and b_-. The separation 2ε between these substates is assumed to be on the order of or smaller than the radiative width γ_b of level b.

Calculation of the signal profile can be readily achieved by use of the standard theory of three-level systems [2–5]. In the following, we assume two simplifying conditions which are compatible with our experimental situation: $\gamma_b \gg \gamma_a$ and $\chi^2 \ll \gamma_b^2$, where χ is the pump field Rabi frequency at zero detuning. In general, the three-level system signal is composed of two different contributions [4], namely the stepwise one which involves the population of the intermediate level, and the two-quanta one which describes the coupling of the two transitions through the coherence between levels a and c. But, to present the outlines of the signal formation, we only examine *the contribution of the level populations to the stepwise term.* Furthermore we examine first *the case of atoms at rest.*

We consider the interaction of the pump field alone, with the three-level system a, b_+, b_-. Under our assumptions, and in a steady state regime the equations of this problem [3] may be simplified into a set of rate equations. The populations $n_\pm$ of sublevels $b_\pm$ and n_a of level a satisfy:

$$\left.\begin{aligned} \gamma_a n_a &= (w_+ + w_-)(n_\pm^0 - n_a) + \gamma_a n_a^0 \\ \gamma_b n_\pm &= w_\pm (n_a - n_\pm^0) + \gamma_b n_\pm^0 \end{aligned}\right\}, \tag{1}$$

where $w_\pm = \chi^2 \gamma_{ab} / [(\Delta \pm \varepsilon)^2 + \gamma_{ab}^2]$ is the probability per unit time for an atom to undergo a transition $a \leftrightarrow b_\pm$ induced by the pump field detuned of Δ from line center. n_a^0 and $n_\pm^0$ denote the equilibrium populations in the absence of the fields. In these equations, we have taken advantage of the condition $\gamma_b \gg \gamma_a$ which implies that the laser-induced population changes $\delta n_\pm = n_\pm - n_\pm^0$ and laser-induced internal coherences ϱ_{+-} and ϱ_{-+} are negligible with respect to the perturbation δn_a of level a. Solution of (1) gives

$$\delta n_\pm = \frac{\gamma_a}{\gamma_b} \frac{w_\pm}{\gamma_a + w_- + w_-} (n_a^0 - n_\pm^0). \tag{2}$$

Introducing the expression of $w_\pm$ leads to

$$\delta n_\pm = \frac{\gamma_a}{2\gamma_b} \frac{S\gamma_{ab}^2 (n_a^0 - n_\pm^0)}{(\Delta \pm \varepsilon)^2 + \gamma_{ab}^2 (1 + S) + A_\pm}, \tag{3}$$

where

$$A_\pm = \pm \{2S\Delta\gamma_{ab}^2 \varepsilon / [(\Delta \mp \varepsilon)^2 + \gamma_{ab}^2]\},$$

and $S = 4\chi^2 / \gamma_a \gamma_b$ is the saturation parameter in the absence of collisions, i.e., with $\gamma_{ab} = (\gamma_a + \gamma_b)/2$.

In the absence of $A_\pm$, one recognizes the usual equations which describe the interaction of the two-level systems a, b_+ or a, b_- with a laser field. In our case, the occurrence of $A_\pm$ reflects the coupling of the sublevel populations through the population of level a. It shows

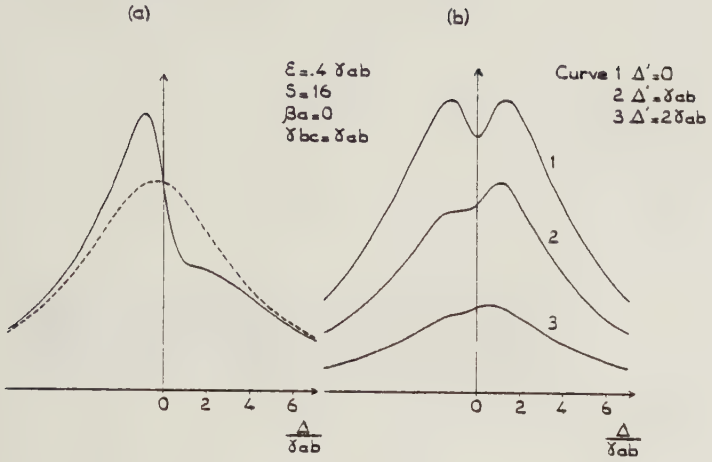


Fig. 3. (a) The dashed line represents the variation of δn_- with pump detuning Δ in the absence of coupling between sublevels. The continuous line represents the same variation in the presence of coupling. (b) Stepwise contribution for atoms at rest versus pump detuning for three values of probe detuning

that despite of saturation broadening, a narrow structure of typical width γ_{ab} is present in $\delta n_\pm$. We have illustrated this feature in Fig. 3a. This dispersion-shaped narrow structure is responsible for the dip which occurs at the next step of the calculation, in the contribution of the sublevel population to the stepwise absorption probability of the probe field. This probability is proportional to $w'_+ \times (n^0_+ + \delta n_+) + w'_- \times (n^0_- + \delta n_-)$ where $w'_\pm$ is the probability per unit time for an atom to undergo a transition $c \leftrightarrow b_\pm$ induced by the probe field. The dynamic Stark effect is neglected on level b, according to the above condition $\chi^2 \ll \gamma_b^2$. Similar calculations may be done for the contribution of the coherences ϱ_{+-} and ϱ_{-+} to the stepwise term and the same narrow structure is disclosed. Accordingly the total stepwise contribution to the probe signal, as a function of the *pump detuning*, takes a form which is represented on Fig. 3b for three values of the *probe laser detuning*. Obviously the structure of width γ_{ab} can be discriminated from the power broadened profile of width $\gamma_{ab}\sqrt{1+S}$, only if $S \gg 1$.

The magnitude of the two-quanta contribution with respect to the stepwise one, depends on the ratio of γ_{ab} to the decay rate γ_{ac} of the coherence ϱ_{ac} [3]. For $\gamma_{ac} \lesssim \gamma_{ab}$, the two contributions have comparable magnitudes; a peak of width γ_{ac}, which is always present in the two-quanta term (even in the case of a completely degenerate intermediate level [3, 4]) is admixed with the narrow structure due to the non-degeneracy effect and hinders its experimental observation for atoms at rest. In the opposite situation, $\gamma_{ac} \gg \gamma_{ab}$, the two-quanta contribution is negligible and the effect is observable.

Let us consider now *the case of moving atoms in a gas cell*, with counterpropagating beams. The detunings Δ and Δ' which we considered for atoms at rest become $\Delta + kv$ and $\Delta' - k'v$, respectively, for atoms of velocity v along the beam directions, k and k' being the wave-vector magnitudes. We have performed integration over velocity with the additional assumptions $\gamma_{bc} \ll k'\gamma_{ab}/k$ and $\gamma_{ab} \ll ku$ where u is the mean atomic velocity (Doppler limit). At given Δ and Δ' the pump and the probe fields interact with atoms in velocity domains of width γ_{ab}/k and γ_{bc}/k', respectively, centered at $-\Delta/k$ and Δ'/k', respectively. If the detection velocity domain γ_{bc}/k' is much smaller than the excitation one γ_{ab}/k, the detected atoms interact with the pump field as if their velocity were exactly Δ'/k' so that their actual detuning with the pump is $\Delta + kv = \Delta + k\Delta'/k'$. Thus the shape of the stepwise contributions integrated over velocity, is the same, either as a function of $\Delta' k/k'$ at fixed Δ, or as a function of Δ at fixed $\Delta' k/k'$; it is very similar to the one that we obtained above for atoms at rest (Fig. 3b) at $\Delta' = 0$. As for the two-quanta term, the peak of width γ_{ac} is eliminated by velocity integration [2, 3]; then its contribution exhibits the same narrow structure of width γ_{ab} as the stepwise one. Their relative magnitude is given by $k/(k+k')$.

Although the two latter approximations are not fully satisfactory in the concrete case under consideration, we have used them for collating theory with experiment. In Fig. 2, comparison is made between theoretical predictions and experimental data (where $\Delta = 0$ and Δ' is varied). The atomic parameters used in our calculations are the lifetime of level b: 30 ns [6], the Landé-factor: 1.85 [7], and the spontaneous decay rate β_a from level a to level b, which is close to γ_a [8]. The value of the earth magnetic field is taken to be 0.4 Gauss, so that the splitting is $2\varepsilon = 0.4\gamma_b$. The vanishing of the dip that we have observed for pressures larger than 50 mTorr seemingly results from a drastic decrease of the effective saturation parameter due to elastic (and possibly inelastic) collisions on level a.

In Fig. 4a we have represented the evolution of the calculated profile with laser intensity for a given level

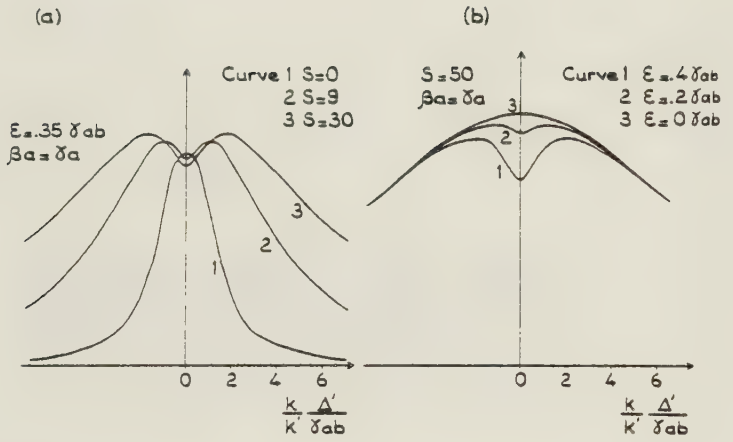


Fig. 4. (a) Calculated profile for moving atoms, for a given splitting and various values of the saturation parameter. (b) Calculated profile for moving atoms, for a given saturation and various values of the splitting

splitting. In Fig. 4b are shown several calculated profiles corresponding to different splittings at a given laser intensity. This demonstrates that splittings as small as $0.2\gamma_{ab}$ can be detected using this saturation-amplified splitting effect. It should be interesting to verify these predictions by varying the magnitude of the magnetic field; to do this, important modifications of our set-up would be necessary.

One may wonder what occurs when one gives up the restriction $\chi^2 \ll \gamma_b^2$. A general calculation shows then that the depth of the dip varies as $\gamma_b^2/(\chi^2+\gamma_b^2)$. This means that the dip is observable as long as the internal structure of level b is discernable despite of the power effect in this level. Thus, the observation of the dip is limited by two conditions $\chi^2 \lesssim \gamma_b^2$ and $S \gg 1$, and these two conditions are compatible provided $\gamma_b \gg \gamma_a$. One may connect the crucial importance of the *relaxation* rates γ_a, γ_b, and γ_{ab}, to the fact that no simple physical picture can be found in terms of energy schemes, which are usually relevant to analyze the effects of level splittings in weak fields (Zeeman and Stark effects, quantum beats) or in strong fields (light shifts, dynamic Stark effect). Otherwise, our work can be included in a series of recent experimental studies [9–11] where additive new structures have been observed in the response of three-level systems. These new features have not all been explained and it might prove fruitful to take small non-degeneracies into account to analyze them.

References

1. J.-L. Le Gouët, R. Vetter: J. Phys. B (Atom. Molec. Phys.) 13, L147 (1980)
2. M. S. Feld, A. Javan: Phys. Rev. 117, 540 (1969)
3. Th. Hänsch, P. E. Toschek: Z. Physik 236, 213 (1970)
4. P. R. Berman: In *Advances in Atomic and Molecular Physics*, ed. by D. R. Bates and B. Bederson (Academic Press, New York 1977)
5. J. C. Keller, C. Delsart: J. Phys. (Paris) 39, 350 (1978)
6. J. Sabbagh, N. Sadeghi: J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 17, 297 (1977)
7. S. Liberman: Thèse, Paris-Orsay (1971)
8. M. Aymar, M. Coulombe: At. Data Nucl. Data Tables 21, 537 (1978)
9. M. Tsukakoshi, K. Shimoda: Jpn. J. Appl. Phys. 18, 419 (1979)
10. R. P. Hackel, S. Ezekiel: Phys. Rev. Lett. 42, 1736 (1979)
11. M. Himbert, S. Reynaud, J. Dupont-Roc, C. Cohen Tannoudji: Opt. Commun. 30, 184 (1979)

ARTICLE 7

A semi-classical picture of depolarizing collisions as observed by laser saturation spectroscopy techniques

J.-L. LE GOUËT
Laboratoire Aimé Cotton*, Centre National de la Recherche Scientifique, Bât. 505, 91405 Orsay-Cedex, France,

and

P. R. BERMAN
Physics Department, New York University, 4 Washington Place, New York, N. Y. 10003, U.S.A.

Abstract : An extension of the J W K B approximation to inelastic processes is used to obtain semi-classical phase-shifts and scattering amplitudes for depolarizing collisions. It is found that the scattering amplitudes contain contributions from two overlapping regions. For large interatomic separations, the different Zeeman sublevels are shifted and mixed by collisions but follow a common collision trajectory. For small interatomic separations, it is possible to find adiabatic eigenstates which follow distinct collision trajectories. The theory is used to investigate the nature of the depolarizing collision kernels and rates which enter into the analysis of laser spectroscopy experiments.

* Laboratoire associé à l'Université Paris-Sud.

I. INTRODUCTION.

Laser saturation spectroscopy experiments are beginning to provide an important probe of collisional processes occuring in low pressure gases[1]. The elimination of the broad Doppler background encountered in standard spectroscopy permits a more sensitive measure of the manner in which collisions perturb the energy levels and alter the velocity of atoms.

A particularly interesting process that may be studied in such experiments is the way in which collisions perturb superposition states in atoms that have been created by an atom-field interaction. Since the various internal states comprising the superposition state are generally shifted and scattered differently in a collision, one is led to a some what complicated description of the entire scattering process for the superposition state, especially if collisions can also couple the superposition levels. Formal theories[2,3] have been developed to describe the scattering and time evolution of atomic superposition states via a quantum-mechanical transport equation, but little progress has been made in obtaining solutions or physical interpretations of the results. It is the purpose of this paper to provide a simplification of the transport equation and some additional physical insight into the scattering process. Methods of semi-classical scattering theory are used to achieve these goals.

The specific problem we choose to study involves the scattering of atoms prepared in a linear superposition of magnetic substates of

a level having a given internal angular momentum j. The way in which collisions couple, shift and scatter the various magnetic substates is investigated. Coherent superpositions of magnetic substates (magnetic moments, Zeeman coherences) are conveniently created and probed using the 3-level system of Fig. 1 (shown for $j=1$). The 1-2 transition is excited with a nearly monochromatic laser beam and the 2-3 transition is probed with another colinear laser beam. The level common to the two transitions is degenerate and the Zeeman coherences may be produced and detected using a proper choice of the laser beam polarizations. Owing to the Doppler effect, the excitation/detection scheme excites or probes only those atoms having a specific velocity component along the laser beam direction. Thus, any collision-induced modification of the Zeeman coherences for atoms having a specific longitudinal velocity can be monitored in such a system. The Zeeman coherences tend to be destroyed by inseparable contributions from collisional effects on the internal (shifting and mixing of magnetic sublevels) and external (state-dependent scattering for the different magnetic sublevels) atomic degrees of freedom. In such experiments, the collisional relaxation is determined by the number of collisions per lifetime of the level under consideration and the specific interatomic potential.

It should be noted that collisional depolarization studies are not new. Optical pumping techniques have been used to investigate depolarizing collisions between optically oriented excited state atoms and ground state perturbers[4]. However the general nature of such

optical pumping work (broad band sources, total cross section measurements) does not lead to results that are overly sensitive to velocity-changing effects. Recent laser saturation experiments[5] based on scheme similar to that shown in Fig. 1 provide a more sensitive measure of such effects.

In attempting to analyze the scattering process for an atom in a linear superposition of magnetic substates, one is naturally led to examine the applicability of the classical pictures shown in Fig. 2. The first drawing represents the single trajectory limit. The dependence of the deflection on internal state is negligible so that the internal and the translational motions are decoupled. The second scheme depicts the situation where a diagonal representation has been found. Then each sublevel obeys the rules of elastic scattering along a substate-labeled trajectory. When none of these extreme situations holds, is a classical picture still possible ? Answering this question would help to complete the blanks in the third drawing of Fig. 2. It should be noticed that the existence of a classical picture is questionable since depolarizing collisions imply a coupling between the internal motion, which is highly quantum-like due to the smallness of the electronic angular momentum, and the translational motion which can be quasi-classical. We shall discuss applicability of the various limits and approximations in terms of standard treatments of collision problems.

In section II various methods available for treating inelastic scattering, when the de Broglie wavelength of the colliding particle

is much smaller than the characteristic dimension of the interaction region are reviewed. In section III exact equations for the scattering amplitudes are obtained and those expressions are evaluated in the various semi-classical limits discussed in Sect. II. In section IV we return to the problem encountered in laser spectroscopy and examine the semi-classical limit of the transport equation for atomic multipoles of a degenerate level. A summary is given in Sect. V .

II. APPROXIMATIONS IN INELASTIC SCATTERING THEORY.

A few years ago, the development of research in the fields of collisional rotational and vibrational excitation of molecules[7,8], and of electronic excitation and charge transfer in atoms[9] stimulated efforts for obtaining a semi-classical description of inelastic collisions[10-16], which should be, by far , more tractable than a purely quantum approach. Since certain procedures in these theories are similar to those encountered in obtaining semi-classical limits of elastic scattering, it is useful to recall that two semi-classical approximation schemes[17] may be used to calculate the elastic scattering amplitude :

$$f(\theta,\varphi) = \frac{1}{2i\,K} \sum_{\ell} (2\ell+1)(e^{2i\eta_\ell}-1)\, P_\ell(\cos\theta) \qquad (1)$$

(where K is the magnitude of the atomic wave vector and η_ℓ is the phase shift of the ℓ-labeled partial wave).

i) The first method is the semi-classical phase shift approximation, which is valid when the de Broglie wavelength $\lambda\!\!\!^{-}$ is much smaller than the distance of closest approach r_c . This is a form of the J W K B approximation and it expresses the validity of microscopic causality during the course of a collision. In this approximation each η_ℓ is calculated along a classical path which is characterized by the initial velocity and the impact parameter $(\ell+\frac{1}{2})/K$. However there is no correspondance between the deflection angle θ and an impact parameter since all the ℓ numbers contribute in Eq. 1 at θ .

ii) The second method, valid under the more stringent condition $\sqrt{\lambda\!\!\!^{-}} << \sqrt{r_c}$, is the classical trajectory limit. The condition $\sqrt{\lambda\!\!\!^{-}} << \sqrt{r_c}$ permits one to retain in Eq. 1 only those ℓ values such that the impact parameter $(\ell+\frac{1}{2})/K$ corresponds to classical scattering at angle θ .

A number of papers have explored the conditions for generalizing the J W K B approximation to inelastic processes[13-15] using an approach which was initiated by Kemble[18]. They have concluded that such an extension is possible only when the atomic translational motion is nearly independent of the internal states. In the case when the additional condition $\sqrt{\lambda\!\!\!^{-}} << \sqrt{r_c}$ is fulfilled, the J W K B extension is thus possible only when atoms follow the same common spatial trajectory in any of the coupled internal states as in Fig. 1a. A completely different approach has been developed under the name of classical S-matrix theory by Miller and Marcus[10,11]. They treat the

internal degrees of freedom quasi-classically, retaining only the interference properties of quantum mechanics, since they calculate scattering amplitudes. In these papers there is no apparent condition of common trajectory. A special mention must be made to the work of Pechukas[16] which by-passes the common trajectory condition at the expense of complications with a non causal interaction.

In light of these general methods let us examine the depolarizing collision problem. A structure-less particle, the perturber, collides with an atom with an internal angular momentum $\vec{j}$. The magnitude of $\vec{j}$ is on the order of a few $\hbar$ and is supposed to be much smaller than that of translational angular momentum. Since the collision is assumed to result only in a change of direction of $\vec{j}$, the other numbers which characterized the internal state of the active atom are implicit. The interatomic potential is a function of the internuclear distance $\vec{r}$ and of the angle $(\vec{r},\vec{j})$.

A classical S-matrix method[10,11] seems very tempting for solving the problem formulated in this manner. With this approach, for given initial and final values for the variables describing the system (internal and interparticle angular momentum, energy), one calculates S-matrix elements classically along the trajectory connecting these initial and final state values. A phase $\varphi_c = \int \vec{p}\, d\vec{r}/\hbar$ evaluated along the trajectory is associated with each S-matrix element, enabling one to account for any quantum interference effect arising from contribution of several trajectories to a given S-matrix element.

The classical S- matrix has the advantage of eliminating the discussion about common trajectory for the various magnetic substates since it is only the initial and final state variables that determine the scattering process. However the solution of the problem in the frame of classical mechanics is rather difficult : the couple of colliding particles in the center of mass system has 8 degrees of freedom and after taking account of the conservation of j , of the total angular momentum $\vec{J}$ of total energy E , one is left with three differential equations two of which are coupled. In general these equations must be solved numerically.

If instead, we adopt a quantum mechanical formulation of the problem, certain simplifications are possible. Since the interatomic potential depends only on quantum variable $\vec{r}$ and on operator $\hat{\vec{j}}.\vec{r}$, one immediately notes that, if the "instantaneous" axis of quantization is taken along $\vec{r}$, then the Hamiltonian is a function of $\vec{r}$ and $\hat{j}_z$ and commutes with $\hat{j}_z$ (recall that $[\vec{r},\hat{\vec{j}}]=0$ since $\vec{r}$ is the interatomic separation and $\hat{\vec{j}}$ acts in the active atom subspace) . Thus using this basis, known as the helicity representation after Jacob and Wick[19], one concludes that the various magnetic sublevels in this representation are coupled only by the rotation of the internuclear axis during a collision. Two limiting cases may be envisioned :

i) If the various instantaneous magnetic substates experience approximatively the same collisional interaction (the explicit condition is prescribed in the next section), then the notion of a common classical trajectory may be valid. Moreover the ccupling between

magnetic substates induced by the rotation of the internuclear axis can be significant since the "instantaneous" eigenfrequencies differ by less than the inverse duration of a collision (i.e. the helicity representation is not an adiabatic one in this limit). The coupling and scattering of the levels can be calculated using a semi-classical phase shift approach. One expects that the limit of nearly-equal collisional interaction for the different substates is achieved for collisions with large impact parameters.

ii) In the other extreme, one can imagine that the helicity representation is an adiabatic one. The various magnetic sublevels experience significantly different collisional interactions and are scattered independently according to the equations of classical scattering theory. Normally, one requires small internuclear separations to achieve this adiabatic limit[20].

It is the classical trajectory limit of these two extreme situations which is illustrated on Fig. 2a,b . One might expect that the range of validity of the semi-classical picture could be extended by combining these two approximations. For example, in a given collision, limits (i) and (ii) could be used for large and small internuclear separations respectively. The precise conditions of validity of these different situations are examined in the next section.

III. CALCULATION OF THE SCATTERING AMPLITUDE.

The calculation is performed using the helicity representation which has been defined in the preceding section . During a collision the internal angular momentum changes from an initial value M , taken along the direction of the initial velocity to a final value M' which is taken along the final direction $\theta\varphi$. The scattering amplitude takes then the closed from[17]

$$f^{hel}_{MM'}(\theta,\varphi) = \frac{(-)^{M-M'}}{2iK} \sum (2J+1)(S^{J}_{MM'} - \delta_{MM'})\mathcal{D}^{J*}_{MM'}(\varphi,\theta,0) \qquad (2)$$

where $S^{J}_{MM'}$ in a S-matrix element and $\mathcal{D}^{J}_{MM'}(\varphi,\theta,0)$ is the rotation matrix of rank J . The internal angular momentum j and the relative orbital angular momentum ℓ have been coupled into the total angular momentum J and the summation is over all allowed values of $\vec{J} = \vec{\ell} + \vec{j}$. In order to obtain elements of the S-matrix one writes the wavefunction for the system as a linear combination of the "instantaneous" eigenfunctions in the helicity representation. The coupling coefficients $\Psi^{jJM}_{M'}(\vec{r})$ describe the scattering of these eigenstates and are related to S-matrix elements by the equation[17]

$$\lim_{r\to\infty} \Psi^{jJM}_{M'}(r) = \delta_{MM'}\, e^{-iKr} - (-)^{M-M'+J}\, S^{J}_{MM'}\, e^{iKr} \quad . \qquad (3)$$

This boundary condition selects particular solutions of the radial equation which is derived from the Schrödinger equation (see Appendix A). The general solution $\Psi^{jJ}_{M}(r)$ satisfies :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2} - \frac{\hbar^2 K^2}{2\mu} + \langle M|V|M\rangle \right] \Psi^{jJ}_{M}(r) = - \sum_{M'\neq M} \langle M|V|M'\rangle\, \Psi^{jJ}_{M'}(r) \qquad (4)$$

where μ is the reduced mass, and :

$$\langle M|V|M'\rangle = (V_M(r) + \frac{J(J+1)}{2\mu r^2}\hbar^2)\ \delta_{MM'} - \frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\left[\lambda_+(JM)\ \lambda_+(jM)\ \delta_{MM'-1} - \lambda_-(jM)\ \lambda_-(JM)\ \delta_{MM'+1}\right]$$

where $V_M(r)$ is the interatomic potential in substate M and

$$\lambda_\pm(JM') = [J(J+1) - M'(M'\pm 1)]^{\frac{1}{2}} \quad .$$

In the absence of coupling between the channels, Eq. 4 reduces to :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2} - \frac{\hbar^2 K^2}{2\mu} + V_M(r) + \frac{J(J+1)}{2\mu r^2}\hbar^2\right)\ \Psi^{jJ}_M(r) = 0 \quad . \qquad (5)$$

The general solution of this equation in the J W K B approximation is a linear combination of functions $e^{\pm iQ_{JM}}/\mathcal{P}^{1/2}_{JM}$ where

$$\mathcal{P}_{JM} = (\hbar^2 K^2 - \frac{J(J+1)}{r^2}\hbar^2 - 2\mu\ V_M(r))^{1/2} \ , \quad Q_{JM} = \int_{r_1}^{r} \mathcal{P}_{JM}(r')\ dr' \ . \qquad (6)$$

This suggests that one tries solutions to Eq. 4 of the form

$$\Psi^{Jj}_M(r) = b^+_{JM}(r)\ \frac{e^{iQ_{JM}}}{\mathcal{P}^{\frac{1}{2}}_{JM}} + b^-_{JM}(r)\ \frac{e^{-iQ_{JM}}}{\mathcal{P}^{\frac{1}{2}}_{JM}} \quad . \qquad (7)$$

The standard theory of second order differential equations states then that, in addition to the boundary conditions, a supplementary condition is needed to determine $b^\pm_{JM}(r)$ [14]. We have chosen the following condition :

$$b^{+'}_{JM}\ e^{\frac{iQ_{JM}}{\hbar}} + b^{-'}_{JM}\ e^{\frac{-iQ_{JM}}{\hbar}} - \frac{1}{2}\frac{\mathcal{P}'_{JM}}{\mathcal{P}_{JM}}\left(b^+_{JM}\ e^{\frac{iQ_{JM}}{\hbar}} + b^-_{JM}\ e^{\frac{-iQ_{JM}}{\hbar}}\right) = 0 \qquad (8)$$

which transforms Eq. 4 into the set of first order differential

equations :

$$b^{\pm'}_{JM}(r) = \frac{\mathcal{P}'_{JM}}{2\mathcal{P}_{JM}} b^{\mp}_{JM} e^{\mp 2iQ_{JM}/\hbar} \pm \frac{\mp\hbar X^{+}_{JM}}{2i(\mathcal{P}_{JM}\mathcal{P}_{JM+1})^{\frac{1}{2}}} \left(b^{+}_{JM+1} e^{\frac{i(Q_{JM+1} \mp Q_{JM})}{\hbar}} \right.$$

$$\left. + b^{-}_{JM+1} e^{\frac{-i(Q_{JM+1} \pm Q_{JM})}{\hbar}} \right) \pm \frac{\mp\hbar X^{-}_{JM}}{2i(\mathcal{P}_{JM}\mathcal{P}_{JM-1})^{\frac{1}{2}}} \left(b^{+}_{JM-1} e^{\frac{i(Q_{JM-1} \mp Q_{JM})}{\hbar}} \right.$$

$$\left. + b^{-}_{JM-1} e^{\frac{-i(Q_{JM-1} \pm Q_{JM})}{\hbar}} \right) \qquad (9)$$

where $X^{\pm}_{JM} = \lambda_{\pm}(J,M)\ \lambda_{\pm}(j,M)/r^2$. (10)

Except within a distance of a few $\hbar$ from the turning points where $\mathcal{P}_{JM}$ is close to zero, these "exact" equations may be simplified by using the conditions that we have imposed at the beginning. From $\hbar << r_c$, it follows that $\mathcal{P}'_{JM} << \mathcal{P}^2_{JM}/\hbar$ and since $j << J$, it follows that $\hbar X^{\pm}_{JM}/2(\mathcal{P}_{JM}\mathcal{P}_{JM\pm1})^{\frac{1}{2}} << \mathcal{P}_{JM}/\hbar$. Using these two unequalities one may neglect the terms having rapidly varying phase factors in Eq. 9 and obtains :

$$b^{\pm'}_{JM} = \sum_{M'} A^{\pm}_{MM'}\ b^{\pm}_{JM'} \qquad (11)$$

where $A^{\pm}_{MM'} = \pm \frac{\hbar}{2i(\mathcal{P}_{JM}\mathcal{P}_{JM'})^{\frac{1}{2}}} (X^{+}_{JM}\ \delta_{M'M+1} + X^{-}_{JM}\ \delta_{M'M-1})\ e^{\frac{\pm i(S_{JM'} - S_{JM})}{\hbar}}$.

Thus the inward wave (represented by b^{-}_{JM}) is decoupled from outward wave (represented by b^{+}_{JM}). This is the essence of the semi-classical approximation and can be considered as an expression of microscopic causality. However, the semi-classical approximation requires, in

addition, that a connection can be made between inward and outward waves at the classical turning point. This is accomplished provided one of the two following conditions is fulfilled[14] :

i) $|\mathcal{P}_{JM} - \mathcal{P}_{JM\pm1}| \ll \mathcal{P}_{JM} + \mathcal{P}_{JM\pm1}$. This condition permits one to define a turning point, which is common to all the channels. When in addition $\sqrt{\pi} \ll \sqrt{r_c}$, a common trajectory is available.

ii) $|\mathcal{P}_{JM} - \mathcal{P}_{JM\pm1}| \gg X^{\pm}_{JM} \hbar^2 / 2(\mathcal{P}_{JM}\mathcal{P}_{JM\pm1})^{\frac{1}{2}}$. In this case the $A_{MM'}$ in Eq. 11 are approximately proportional to $\delta_{MM'}$. Thus the substates are not mixed by collisions and the $b^{\pm}_{JM}$ are constant. This decoupling corresponds to the adiabatic approximation.

These explicit requirements for a semi-classical description, correspond, as expected, to the limiting situations that we have evoked in the previous section. In terms of the potential difference between the internal states, the above conditions are respectively transformed into :

$$|V_M(r) - V_{M\pm1}(r)| \ll (\mathcal{P}_{JM} + \mathcal{P}_{JM\pm1})^2 / 2\mu = E_1 \qquad (12a)$$

$$|V_M(r) - V_{M\pm1}(r)| \gg X^{\pm}_{JM} \frac{\hbar^2}{4\mu} \frac{\mathcal{P}_{JM} + \mathcal{P}_{JM\pm1}}{(\mathcal{P}_{JM}\mathcal{P}_{JM\pm1})^{\frac{1}{2}}} = E_2 \quad . \qquad (12b)$$

Condition 12a requires that the difference between the scattering potentials for different magnetic substates be small enough to allow for a "single trajectory" approach to the problem while condition 12b requires that the potentials <u>differ</u> enough so that the collision is adiabatic with regard to the helicity eigenstates. Except in the

vicinity of a classical turning point, E_1 is of the order of thermal energy and is much larger than E_2 which is of the order of $\hbar^2 K/\mu r$. Therefore, throughout the classically accessible region, at least one of the unequalities (12) is satisfied by any potential difference. This guarantees the general validity of a semi-classical description of depolarizing collisions.

As an illustration, we consider a simple potential such that $|V_M(r) - V_{M\pm1}(r)|$ is a monotonous, decreasing fonction of r. Thus if r_0 is a distance such that $E_1 \ll |V_M(r_0) - V_{M\pm1}(r_0)| \ll E_2$, the conditions 12a) and 12b) are fulfilled respectively when $r > r_0$ and $r < r_0$. This situation is represented in Fig. 3 which exhibits the overlap of the adiabatic and single trajectory regions. In this situation one may transform Eq. 11 in order to examine the classical motion character of the problem. We define a set of classical trajectories using a time parameter t. The radial coordinate $r_{JM}(t)$ satisfies the equations :

$$\begin{cases} dr_{JM}/dt = -v_{JM}(r_{JM}(t)) & \text{when} \quad t < 0 \\ dr_{JM}/dt = v_{JM}(r_{JM}(t)) & \text{when} \quad t > 0 \\ r_{JM}(0) = r_{JM}^{(TP)} \end{cases} \tag{13}$$

where the radial velocity $v_{JM}(r)$ is

$$\begin{aligned} v_{JM}(r) &= \mathcal{P}_{JM}(r)/\mu \qquad \text{when} \qquad r < r_0 \\ v_{JM}(r) &= v_J(r) = \langle \mathcal{P}_{JM'}(r) \rangle_{M'}/\mu \quad \text{when} \quad r > r_0 \end{aligned} \tag{14}$$

and $r_{JM}^{(TP)}$ is the coordinate of the classical turning point in channel M, with angular momentum J.

Two different situations may be examined according as $r_{JM}^{(TP)}$ is larger or smaller than r_0. We examine first the case when $r_{JM}^{(TP)} < r_0$. Then the radius r_0 is reached at time $\pm t_{0JM}$ such that $r_{JM}(t_{0JM}) = r_0$. In Eq. 11 we replace $b_{JM}^{\pm}(r)$ by $c_{JM}^{M'}(t)$ according to

$$\begin{cases} c_{JM}^{M'}(t) = i b_{JM}^{+}(r_{JM'}(t)) & \text{when} \quad t > 0 \\ c_{JM}^{M'}(t) = b_{JM}^{-}(r_{JM'}(t)) & \text{when} \quad t < 0 \end{cases} \tag{15}$$

(i.e. $c_{JM}^{M'}(t)$ is evaluated along the $r_{JM'}(t)$ classical trajectory). One obtains the following equation for the $c_{JM}^{M'}(t)$:

$$\frac{d}{dt} c_{JM}^{M'}(t) = \sum_{M''} B_{MM''}^{JM'} c_{JM''}^{M'}(t) \quad \text{when} \quad |t| > t_{0JM'} \tag{16}$$

where

$$B_{MM''}^{JM'}(t) = \frac{\pm}{2i\mu} \left(X_{JM}^{+}(r_{JM'}(t))\delta_{M''M+1} + X_{JM}^{-}(r_{JM'}(t))\delta_{M''M-1}\right) \tag{17}$$

$$\exp\left(\frac{i\mu}{\hbar} \int_{t_{0JM''}}^{|t|} dt \left[V_{M''}(r_{JM'}(t)) - V_{M}(r_{JM'}(t))\right]\right)$$

The transformation has been achieved by identifying $(\mathcal{P}_{JM}\mathcal{P}_{JM'})^{\frac{1}{2}}/\mu$ and $(\mathcal{P}_{JM}+\mathcal{P}_{JM'})/2\mu$ with $v_J(r)$. When $r < r_0$, the adiabatic approximation implies that $b_{JM}^{\pm}(r)$ is constant so that : $b_{JM}^{\pm}(r_0) = b_{JM}^{\pm}(r_{JM}^{(TP)})$, and the usual J W K B connection formula at the turning point[17] lead to :

$$b^{-}_{JM}(r_0)\, e^{-\frac{i}{\hbar} Q_{JM}(r^{(TP)}_{JM})} = i\, b^{+}_{JM}(r_0)\, e^{\frac{i}{\hbar} Q_{JM}(r^{(TP)}_{JM})} \quad . \quad (18)$$

According to Eq. 15 this may be transformed into :

$$c^{M'}_{JM}(-t_{0JM'}) = c^{M''}_{JM}(t_{0JM''})\, e^{-\frac{i}{\hbar}\int_{-t_{0JM}}^{t_{0JM}} \frac{\mathcal{P}^2_{JM}}{\mu}(r_{JM}(\tau))d\tau} \quad . \quad (19)$$

With this equation the description of scattering as a function of time is completed. In Eq. 16, valid for $r > r_0$, we recognize the Schrödinger equation for internal atomic states in the presence of a time dependent interaction. The space coordinate is no longer a quantum mechanical variable but is changed into a time dependent parameter. However, there survives in Eq. 19 phase shifts which attest to the quantum mechanical character of the translational motion in the region where $r < r_0$.

In order to visualize the process, it is convenient to define a time scale common to all the trajectories with the same impact parameter $J + \frac{1}{2}/K$. This is obtained by an appropriate translation of the various origins of time so that the first passing of trajectories through the boundary at r_0 occurs at the same time $t = 0$ instead of t_{0JM} (see Fig. 4). Thus at a given impact parameter, all the trajectories coïncide from $t = -\infty$ to $t = 0$. After $t = 0$ the trajectories part from each other, but this does <u>not</u> imply that only the M component of the internal state survives on the path r_{JM} after the parting. Indeed when the trajectories cross the boundary r_0 again at time $T_{0JM} = 2t_{0JM}$, the following identity holds, according to the definition of $c^{M'}_{JM}(t)$: $c^{M'}_{JM}(T_{0JM'}) = c^{M}_{JM}(T_{0JM})$.

In other words the b_{JM} are not coupled in the region $r < r_0$ but exist along all the classical trajectories. Thus when one exits the $r < r_0$ region, one finds values of $c_{JM}^{M'} \neq 0$ corresponding to b_{JM}^{+} evaluated along the $r_{JM'}$ trajectory. This non cancellation of $c_{JM}^{M'}(t)$ when $M \neq M'$ in the parting region demonstrates the limitation of a classical path picture. After time T_{0JM} substates are mixed again along a common trajectory according to Eq. 16.

In order to obtain a semi-classical expression for the S-matrix elements it is convenient to use a time evolution operator, which, along a trajectory $r_{JM''}$ is defined by :

$$c_{JM}^{M''}(t) = \sum_{M''} U_{M'M}^{JM''}(t',t)\, c_{JM'}^{M''}(t') \quad . \qquad (20)$$

With this definition and using Eqs. 15, 16, 19 it may be shown that :

$$i\, b_{JM}^{+}(\infty) = \sum_{M'M''} U_{M'M}^{JM'}(t_{0JM'},+\infty)\, \exp\left(\frac{i}{\hbar\mu}\int_{-t_{0JM'}}^{t_{0JM'}} \mathcal{P}_{JM'}^{2}(r_{JM'})\,d\tau\right)$$

$$U_{M''M'}^{JM'}(-\infty,-t_{0JM'})\, b_{JM''}^{-}(-\infty) \quad . \qquad (21)$$

This expression is substituted in Eq. 7, and a comparison with the boundary value given by Eq. 3 is made, allowing one to evaluate :

$$S_{M'M}^{J} = (-)^{M-M'+J} \sum_{M''} U_{M'M''}^{JM''}(-\infty,-t_{0JM''})\, U_{M''M}^{JM''}(t_{0JM''},\infty)\, \exp(i\Delta_{M'M}^{JM''} + 2i\eta_{JM''}) \qquad (22)$$

where :

$$\eta_{JM''} = \lim_{r\to\infty} \int_{r_{JM'}^{(TP)}}^{r} \frac{\mathcal{P}_{JM''}(r')}{\hbar}\, dr' - Kr + \left(J+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}$$

and :

$$\Delta^{JM''}_{M'M} = \frac{1}{\hbar}\int_{t_{0JM''}}^{\infty} (V_{M''}(r_{JM''}) - V_{M}(r_{JM''}))d\tau + \frac{1}{\hbar}\int_{-\infty}^{-t_{0JM''}} (V_{M''}(r_{JM''}) - V_{M'}(r_{JM''}))d\tau \ .$$

In the case when $r^{(TP)}_{JM} > r_0$, the time interval $[-t_{0JM}, t_{0JM}]$, during which the trajectories part from one another, collapses, so that t_{0JM} may be set to 0 in Eq. 22 which reduces to :

$$S^{J}_{M'M} = (-)^{M-M'+J}\ U_{M'M}(-\infty,\infty)\ \exp i\ \eta_{JM'} + i\ \eta_{JM} \qquad (23)$$

where : $U^{J}_{M'M} = \sum_{M''} U^{J\,M''}_{M'M''}(-\infty,0)\ U^{JM''}_{M''M}(0,\infty)$.

This is the farthest point which can be reached in the direction of a semi-classical picture under the approximation $\hbar \ll r_c$. As has already been noted in section II, the classical trajectories which have been hitherto considered may not be regarded as actual paths since deflection in direction $\theta\varphi$, which is described by the scattering amplitude (Eq. 2) involves contribution from all the impact parameters $J + \frac{1}{2} / K$.

The final step of the semi-classical approximation is accomplished provided $\sqrt{\hbar} \ll \sqrt{r_c}$. It consists in using the stationary phase method to calculate the scattering amplitude (Eq. 2). This calculation is performed in Appendix B. In the simplest case, that of a purely repulsive interaction, one obtains :

$$f^{hel}_{M'M}(\theta,\varphi) = \frac{1}{K[\ \sin\theta]^{\frac{1}{2}}} \sum_{M''} [J_{\theta M''}]^{\frac{1}{2}}\ U^{J_{\theta M''}M''}_{M'M''}(-\infty,-t_{0JM''})$$

$$U^{J_{\theta M''}M''}_{M''\ M}(t_{0JM''},\infty)\ \exp\left[i\Delta^{J_{\theta M''}M''}_{M'\ M} + 2i\ \eta_{J_{\theta M''}M''}\right]\ \exp\left[-\frac{i\pi}{2} - i(M'-M)\frac{\pi}{2} - i J_{\theta M''}\theta\right]$$

$$\exp -iM\varphi\ \frac{1}{(\partial\theta/\partial J_{\theta M''})^{\frac{1}{2}}} \ . \qquad (24)$$

This result is valid provided that $\sqrt{\pi} \ll \sqrt{r_0}$, and $J_{\theta M} \theta \gg 1$. The former condition allows one to use a stationary phase method, and the latter condition implies that validity of Eq. 24 breaks down in the small angle diffractive region.

As in elastic scattering, the major contribution in the sum over J comes from specific values of J , linking these values and the scattering direction $(\theta\varphi)$. However Eq. 24 differs from the usual elastic scattering amplitude in the fact that for a given deflection direction $\theta\varphi$, a distinct impact parameter $J_{\theta M''} + \frac{1}{2} / K$ is associated with each intermediate internal substate M'' . For more general forms of interaction potential, a rainbow angle may be defined and when θ is smaller than it, several values of J are generally involved in the scattering amplitude for given θ and M'' .

Throughout this section mention has been made of classical trajectories. However this notion is actually meaningful , only when collisional effects on observables are considered. Then scattering cross sections instead of scattering amplitudes are involved. The aim of the next section is to discuss the classical trajectory picture of depolarizing collisions on the observables which are accessible in laser spectroscopy.

IV. DEPOLARIZING COLLISIONS IN LASER SPECTROSCOPY.

In a gas cell, the quantum mechanical state of atoms within a small domain of position-velocity space around $(\vec{r},\vec{v})$ is most conveniently described by the density matrix elements $\rho_{\alpha\alpha'}(\vec{r},\vec{v})$ where α and α' label internal states. The general transport equation which determines the collisional evolution of density matrix elements of "active atoms" immerged in a perturbed bath is given by[2] :

$$\frac{d}{dt}\rho_{\alpha\beta}\Big|_{coll} = -\sum_{\alpha'\beta'}\Gamma_{\alpha\beta}^{\alpha'\beta'}(\vec{v})\,\rho_{\alpha'\beta'}(\vec{r},\vec{v},t) + \sum_{\alpha'\beta'}\int d^3v'\; W_{\alpha\beta}^{\alpha'\beta'}(\vec{v}',\vec{v})\,\rho_{\alpha'\beta'}(\vec{r},\vec{v}',t)$$

where $\Gamma_{\alpha\beta}^{\alpha'\beta'}(\vec{v}) = N\int d^3v_p\; W_p(\vec{v}_p)\left(\frac{2\pi i}{i\mu}\right)\left[f_{\alpha\alpha'}(\vec{v}_r,\vec{v}_r)\;\delta_{\beta\beta'} - f_{\beta\beta'}(\vec{v}_r,\vec{v}_r)\delta_{\alpha\alpha'}\right]$

and (25)

$$W_{\alpha\beta}^{\alpha'\beta'}(\vec{v}',\vec{v}) = N\int d^3v_r\int d^3v_{r'}\;\delta(\vec{v}'-\vec{v}-\vec{Y})\;W_p(\vec{v}-\vec{v}_r'+\vec{Y})\;\delta(v_r-v_r')\;v_r^{-1}\;f_{\alpha'\alpha}(\vec{v}_r',\vec{v}_r)\;f_{\beta'\beta}(\vec{v}_r',\vec{v}_r)$$

where $\vec{v}_r$ is the relative velocity between active atom and perturber, $W_p(\vec{v}_p)$ is the perturber equilibrium velocity distribution, $\vec{Y} = \frac{\mu}{m}(\vec{v}_r'-\vec{v}_r)$ and N is the perturber density. In our case the internal state is labeled by the magnetic number m and the relevant scattering amplitudes are $f_{mm'}(\vec{v}_r',\vec{v}_r,\hat{A})$ where m and m' are taken along a fixed quantization axis $\hat{A}$. This scattering amplitude may be expressed as a function of the scattering amplitude in the helicity representation by :

$$f_{mm'}(\vec{v}'_r,\vec{v}_r,\hat{A}) = \sum_{MM'} \mathcal{D}^{j*}_{mM}(\mathcal{R}')\mathcal{D}^{j}_{m'M'}(\mathcal{R})\, f^{hel}_{MM'}(\vec{v}'_r,\vec{v}_r) \qquad (26)$$

where $\mathcal{R} = (\varphi_{v_r},\theta_{v_r},0)$ and $\mathcal{R}' = (\varphi_{v'_r},\theta_{v'_r},0)$ are the rotations which respectively bring $\hat{v}_r$ and $\hat{v}'_r$ along $\hat{A}$.

In traditional optical pumping experiments in which depolarising collisions are studied[4], neither the vapour excitation nor the signal detection is velocity selective. Thus the observed quantities are functions of :

$$\rho_{mm'}(\vec{r},t) = \int d^3v\, \rho_{mm'}(\vec{v},\vec{r},t) \qquad (27)$$

which satisfies the following collisional decay equation :

$$\frac{d}{dt}\rho_{mm'}(\vec{r},t)\Big|_{coll} = -\sum_{m''m'''} \gamma^{m''m'''}_{mm'}\, \rho_{m''m'''}(\vec{r},t) \qquad (28)$$

where $\gamma^{m''m'''}_{mm'} = \int d^3v\, (\Gamma^{m''m'''}_{mm'}(\vec{v}) - \int d^3v'\, W^{m''m'''}_{mm'}(\vec{v}',\vec{v}))$.

Traditionally the $\gamma^{m''m'''}_{mm'}$ are evaluated using straight line atomic trajectories[21]. The more general expression given in Eq. 28 reduces to combinations of integrals of the form

$$\int d\Omega_{\vec{v}'_r,\vec{v}_r}\, f^{*}_{mm''}(\vec{v}'_r,\vec{v}_r)\, f_{m'm'''}(\vec{v}'_r,\vec{v}_r) = \qquad (29)$$

$$\frac{\pi}{K^2}\sum (-)^{\mu-M}\mathcal{D}^{j}_{mM}(\mathcal{R}')\mathcal{D}^{j*}_{m'M'}(\mathcal{R}')\mathcal{D}^{j*}_{m''\mu}(\mathcal{R}')\mathcal{D}^{j}_{m'''\mu'}(\mathcal{R}')(2J+1)(2J'+1)$$

$$(2f+1)\begin{pmatrix} j & j & f \\ -\mu & \mu' & q \end{pmatrix}\begin{pmatrix} j & j & f \\ -M'' & M''' & q' \end{pmatrix}\begin{pmatrix} J & J' & f \\ -M & M' & q \end{pmatrix}\begin{pmatrix} J & J' & f \\ -M'' & M''' & q' \end{pmatrix}(-)^{q-q'}$$

$$(-)^{q-q'}\,(S^{J*}_{MM''} - \delta_{MM''})(S^{J'}_{M'M'''} - \delta_{M'M'''})$$

which bear a resemblance to expressions for total scattering cross sections. The dynamic factors appearing in Eq. 29 are :

$$S^{J'*}_{M'''M'}\ S^{J}_{M''M} - S^{J}_{M''M}\ \delta_{M''M} - S^{J'*}_{M'''M'}\ \delta_{MM''} + \delta_{M'M'''}\ \delta_{MM''} \quad . \qquad (30)$$

The contributions to $\gamma^{m''m'''}_{mm'}$ which come from the three last terms of this expression cancel one another, as it can be verified using Eqs. 25 and 29. Since $|J'-J| < 2j << J$ a good approximation for the remaining term in expression (30) is :

$$S^{J*}_{M'''M'}\ S^{J}_{M''M} = \sum_{nn'} U^{Jn*}_{M'''n}(-\infty,-t_{0Jn})\ U^{Jn'}_{M''n'}(-\infty,-t_{0Jn'})\ U^{Jn*}_{nM'}(t_{0Jn},+\infty)$$

$$U^{Jn'}_{n'M}(t_{0Jn'},+\infty)\ \exp -i\,(\Delta^{Jn'}_{M'''M'} - \Delta^{Jn}_{M''M})\ \exp -2i\,(\eta_{Jn} - \eta_{Jn'}) \quad . \qquad (31)$$

In the previous section it has been shown that the quantum mechanical aspect of the translational motion is concentrated in the factor $\exp -2i(\eta_{Jn} - \eta_{Jn'})$. The other factors describe the evolution of internal substates along classical paths $r_{Jn}(t)$. Let J_0 be the angular momentum for which $r^{(TP)}_{0JM} = r_0$. In Eq. 29 the sum over J may be regarded as a sum over the impact parameter $(J+\frac{1}{2})/K$, as it is the case in classical mechanics cross sections. In the region where $J > J_0$ (or $r_0 < r^{(TP)}_{JM}$) a common motion approximation is valid. Thus $2(\eta_{Jn} - \eta_{Jn'}) = \frac{1}{\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} dt(V_n(r_J(t)) - V_{n'}(r_J(t)))$, (32)

and in Eq. 31 t_{0Jn} may be set equal to 0 , as it has been done in Eq. 23. Eventually, Eq. 31 is reduced to :

$$S^{J\,*}_{M'''M'}\, S^{J}_{M''M} = (-)^{M'-M+M'''-M''}\, U^{J\,*}_{M'''M'}(-\infty,+\infty)\; U^{J}_{M''M}(-\infty,+\infty) \qquad (33)$$

$$\exp \frac{i}{\hbar} \int_0^{+\infty} [V_{M'''}(r_J(t)) + V_{M'}(r_J(t)) - V_{M''}(r_J(t)) - V_M(r_J(t))]dt \quad .$$

This expression describes the substate mixing along a single trajectory $r_J(t)$. When $J < J_0$ (or $r_0 > r_{JM}^{(TP)}$) it may be verified that $|\eta_{Jn} - \eta_{Jn'}| >> 1$ and that the factor $\exp -2i\,(\eta_{Jn} - \eta_{Jn'})$ averages to zero by summation over J for $|n| \neq |n'|$. A classical trajectory r_{Jn} may still be assigned to elements of the density matrix which are diagonal on entering the region $r < r_0$ but the classical picture fails for non diagonal elements. In other words atoms are scattered at r_0 on trajectory r_{Jn} in the proportion in which they arrive in substate n at this point but the coherence between substates is lost owing to trajectory separation. After the departure from the region $r < r_0$, substate mixing starts again along each separate trajectory. In some sense the images given in Fig. 2a and 2b are valid when the interatomic distance r is respectively longer or smaller than r_0 . To work out this semi-classical picture, the only needed condition on the de Broglie wavelength has been $\lambda\!\!\!^{-} << r_c$. This condition is not sufficient to regard the atoms as wave packets of dimension much smaller than the interaction distance. Thus the classical trajectories that we have mentioned are not really followed by the atoms. A specific evaluation of $\gamma_{mm'}^{m''m'''}$ will be given in a future work.

In velocity selective laser spectroscopy the relevant quantity which describe collisional effects is the collision kernel

$W^{m"m'''}_{mm'}(\vec{v}',\vec{v})$. Calculation of this kernel requires the knowledge of products of differential scattering amplitudes of the form :

$$f^{*hel}_{M'''M'}(\vec{v}'_r,\vec{v}_r)\, f^{hel}_{M"M}(\vec{v}'_r,\vec{v}_r) \quad . \tag{34}$$

The stringent condition $\sqrt{\pi} \ll \sqrt{r_c}$ is needed to obtain a semi-classical approximation of this quantity. We consider still the simple case of purely repulsive interaction for which a semi-classical scattering amplitude has been calculated (Eq. 24). Since Eq. 24 is valid only if $J_{\theta M}\theta \gg 1$, a supplementary assumption is needed to take into account small angle scattering. We suppose that the width of $\rho_{mm'}(\vec{r},\vec{v},t)$ in velocity space is much larger than the velocity change which corresponds to the deflection angle defined by $J_{\theta M}\theta = 1$. Thus the collisional transport equation may be written

$$\left.\frac{d\rho_{mm'}}{dt}\right|_{coll} = \sum_{m"m'''} -\Gamma^{m"m'''}_{mm'}(\vec{v})\, \rho_{m"m'''}(\vec{r},\vec{v},t) +$$

$$+ \sum_{m"m'''} \rho_{m"m'''}(\vec{r},\vec{v},t) \int d^3v'\, W^{m"m'''}_{mm'<}(\vec{v}',\vec{v})$$

$$+ \sum_{m"m'''} \int d^3v'\, W^{m"m'''}_{mm'>}(\vec{v}',\vec{v})\, \rho_{m"m'''}(\vec{r},\vec{v};t) \tag{35}$$

where $W^{m"m'''}_{mm'>}(\vec{v}',\vec{v})$ describes collisions which are such that $J_{\theta M}\theta > 1$ and $W^{m"m'''}_{mm'<}(\vec{v}',\vec{v})$ describes the remaining very small angle collisions. The first two terms may be calculated in the same way as $\gamma^{m"m'''}_{mm'}$.

The semi-classical approximation of scattering amplitudes is

needed to determine $W^{m''m'''}_{mm'>}(\vec{v}',\vec{v})$. As above two collision regions may be distinguished according as $J_{\theta M}$ is larger or smaller than J_0 . When $J_{\theta M} > J_0$, a single trajectory is available and one obtains :

$$f^{*hel}_{M'''M'}(\theta\varphi)\, f^{hel}_{M''M}(\theta\varphi) = \frac{J_\theta}{K^2 \sin\theta \left|\frac{d\theta}{dJ_\theta}\right|}\; U^{J_\theta *}_{M'''M'}(-\infty,+\infty)\; U^{J_\theta}_{M''M}(-\infty,+\infty)$$

$$\exp\frac{i\mu}{\hbar}\int_C^\infty dt\,\left[V_{M'''}(r_{J_\theta}(t)) - V_{M''}(r_{J_\theta}(t)) + V_{M'}(r_{J_\theta}(t)) - V_M(r_{J_\theta}(t))\right]$$

$$\exp i(M''' - M'' + M - M')\frac{\pi}{2} \qquad (36)$$

This result contains the product of a semi-classical elastic differential scattering cross section by a factor which accounts for the MM' transitions along this trajectory.

When $J_{\theta M} > J_0$, distinct trajectories corresponding to distinct substates may contribute to scattering at $\theta\varphi$ and :

$$f^{*hel}_{M'''M'}(\theta\varphi)\, f^{hel}_{M''M}(\theta\varphi) = \frac{1}{K^2 \sin\theta} \sum_{nn'} (J_{\theta n}\, J_{\theta n'})^{\frac{1}{2}}\; U^{J_{\theta n}\, n*}_{M'''\,n}(-\infty,-t_{0Jn})$$

$$U^{J_{\theta n'}\, n'}_{M''n'}(-\infty,-t_{0Jn'})\; U^{J_{\theta n}\, n*}_{n\,M'}(t_{0Jn},\infty)\; U^{J_{\theta n}\, n'}_{n'M}(t_{0Jn'},\infty)$$

$$\exp -i\left(\Delta^{J_{\theta n}\, n}_{M'''M'} - \Delta^{J_{\theta n'}\, n'}_{M''M}\right) \exp\left(i(M''' - M' - M'' + M)\frac{\pi}{2} + i(M' - M)\varphi\right)$$

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial J_{\theta n}}\frac{\partial\theta}{\partial J_{\theta n'}}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left[2i(\eta_{J_{\theta n'}\, n'} - \eta_{J_{\theta n}\, n}) + i(J_{\theta n} - J_{\theta n'})\theta\right] \quad . \qquad (37)$$

The last factor in Eq. 37 represents interference effects between diverging trajectories. Its angular dependence is given by :

$$\frac{d}{d\theta}\left[2(\eta_{J_{\theta n'},n'} - \eta_{J_{\theta n},n}) - (J_{\theta n'} - J_{\theta n})\right] = J_{\theta n} - J_{\theta n'} \quad . \qquad (38)$$

This angle dependence leads to oscillations of $W^{m''m'''}_{m\ m'>}(\vec{v}',\vec{v})$ with $\vec{v}$ and $\vec{v}'$. In $\int W^{m''m'''}_{m\ m'>}(\vec{v}',\vec{v})\ \rho_{m''m'''}(\vec{v}')\ d^3v'$ the integral over v' averages to zero for terms with $|n| \neq |n'|$ <u>provided</u> $\frac{\mu}{m} u \left|J_{\theta n} - J_{\theta n'}\right|^{-1}$ is much smaller than the width of $\rho_{mm'}(\vec{v})$ in velocity space, where u is the active atom mean velocity.

The net effect of scattering in direction $\theta\varphi$ for a 2-level system in this limit is shown in Fig. 5. The angular momenta $J_{\theta i}$ $(i = 1,2)$ correspond to scattering of an atom in state i through the angle $\theta\varphi$. For $r > r_0$ the substates are mixed by the collisional interaction along each of the two trajectories I and II . For $r < r_0$ the two states in each of trajectories I and II are split by the collisional interaction, but only <u>one</u> trajectory in each leads to scattering at $(\theta\varphi)$. Finally the states in a given trajectory are again mixed for $r > r_0$. The internal final state is a combination of internal states which have experienced the history shown in Fig. 5. When the above conditions are not fulfilled, no simple picture can be given. It should be noticed that the phase factor in Eq. 37 can not be clearly separated into a "spatial phase shift" which would represent interference effects between diverging trajectories, and an "internal phase shift" which results from internal substate mixing and which is present along a common classical trajectory.

SUMMARY

In view of understanding the signal formation in laser spectroscopic experiments when depolarizing collisions are present, we have developed a semi-classical theory of these collisions. First we have shown that single trajectory approximation and adiabatic approximation can be combined to obtain a generally valid expression for the semi-classical phase shifts (provided $\hbar \ll r_0$). An explicit calculation of this phase shift has been outlined in the simple case of a continuously decreasing difference of the substate dependent interatomic potentials. The conditions of validity for using a semi-classical scattering amplitude have been examined and the case of a purely repulsive interaction has been treated in some detail. Using semi-classical approximations to the scattering amplitudes, we investigated the nature of the depolarization collision kernels and rates which enter into laser spectroscopic experiments. For these two quantities a picture of the scattering, in terms of classical trajectories, has been given. In a forthcoming paper, expressions that we have obtained will be used in a numerical calculation of the corresponding signal profiles which could be observed in laser spectroscopic experiments.

APPENDIX A

DERIVATION OF THE RADIAL EQUATION[17].

A convenient set of commuting observables in the center of mass frame consists of the hamiltonian H, j^2, and the total angular momentum operators J^2, J_z, where J_z is taken along a laboratory fixed axis of quantization Oz. The corresponding eigenfunctions are : $\Psi^{JjM_J}(\vec{r},\vec{\rho})$ where M_J is an eigenvalue of J_z and $\vec{\rho}$ denotes the ensemble of electronic coordinates of the colliding atoms. The total hamiltonian H is :

$$H = H_0(\vec{\rho}) + \frac{P^2}{2\mu} + V(\vec{r},\vec{\rho})$$

where $H_0(\vec{\rho})$ is the internal hamiltonian, $V(\vec{r},\vec{\rho})$ is the interatomic potential and

$$P^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{(J^2 + j^2 - 2\vec{J}\cdot\vec{j})}{r^2}\hbar^2 \quad .$$

The hamiltonian, without internuclear motion, is

$$H_0 = H_0(\vec{\rho}) + \frac{j^2\hbar^2}{2\mu r^2} + V(\vec{r},\vec{\rho}) \quad .$$

Its eigenfunctions are $\varphi^j_{M'}(r,\vec{\rho})$ where M' is the simultaneous eigenvalue of $J_{z'}$ and $j_{z'}$ along the rotating axis of quantization $\vec{r}$. The expansion of $\Psi^{JjM}(\vec{r},\vec{\rho})$ in terms of $\varphi^j_{M'}(r,\vec{\rho})$, and the wavefunction $\Psi^{Jj}_{M'}(r)$ describing the scattering is[17] :

$$\Psi^{JjM_J}(\vec{r},\vec{\rho}) = \frac{1}{r}\sum_{M'} \mathcal{D}^{J\,*}_{M_J M'}(R)\, \Psi^{Jj}_{M'}(r)\, \varphi^j_{M'}(r,\vec{\rho})$$

where $\mathcal{R}$ is the rotation which brings $\vec{r}$ along Oz . We transport this expression into the Schrödinger equation

$$\frac{\hbar^2 K^2}{2\mu} \Psi^{JjM_J}(\vec{r},\vec{\rho}) = H \Psi^{JjM_J}(\vec{r},\vec{\rho})$$

where K is the magnitude of the relative motion wavevector . Projection on $\varphi_M^{j*}(r,\vec{\rho})$ leads to the radial equation :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\bar{\pi}\frac{d}{dr} - \frac{\hbar^2 K^2}{2\mu} + \langle M|V|M\rangle \right] \Psi_M^{jJ}(r)$$

$$= - \sum_{M' \neq M} \langle M|V|M'\rangle \Psi_{M'}^{jJ}(r)$$

where :

$$\bar{\pi} = \int d\vec{\rho}\, \varphi_M^{j*}(r,\vec{\rho}) \frac{\partial}{\partial r} \varphi_M^{j}(r,\vec{\rho}) ,$$

$$\langle M|V|M'\rangle = \left[V_M(r) + \frac{J(J+1) - 2M^2 + j(j+1)}{2\mu r^2}\hbar^2 \right] \delta_{MM'}$$

$$- \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left[\lambda_+(J,M)\, \lambda_+(j,M)\, \delta_{MM'-1} + \lambda_-(j,M)\, \lambda_-(J,M)\, \delta_{MM'+1} \right] ,$$

$\lambda_\pm(J,M') = [J(J+1) - M'(M'\pm 1)]^{\frac{1}{2}}$ and $V_M(r)$ is the value of the interatomic potential in substate M . In the diagonal term, the contributions which contain π and $j(j+1) - 2M^2$ may be neglected as they are of the order of $\hbar / r_c$.

APPENDIX B

STATIONARY PHASE CALCULATION.

The needed approximation for $\mathcal{D}_{MM'}(\Phi,\theta,0)$ for large J values is given by Brussaard and Tolhoek[22]

$$\mathcal{D}_{MM'}(0,\theta,0) = [\tfrac{\pi}{2} \sin\theta\, k(\theta)]^{-\frac{1}{2}} \sin\ [\tfrac{\pi}{4} + M\pi + W^{J}_{MM'}(\theta)] \qquad (B1)$$

$$\text{where} \quad k(\theta) = [J^2 - (M^2 + M'^2 - 2MM' \cos\theta) / \sin^2\theta]^{\frac{1}{2}} \qquad (B2)$$

$$\text{and} \quad W^{J}_{MM'}(\theta) = J \cos^{-1}[(J^2 \cos^2\theta - MM') / (J^2 - M^2)^{\frac{1}{2}} (J^2 - M'^2)^{\frac{1}{2}}]$$

$$- M \cos^{-1}[(M \cos\theta - M')/\sin\theta\, (J^2 - M^2)^{\frac{1}{2}}]$$

$$- M' \cos^{-1}[(M' \cos\theta - M)/\sin\theta\, (J^2 - M'^2)^{\frac{1}{2}}] \quad . \qquad (B3)$$

This approximation is valid provided $W^{J}_{MM'}(\theta) >> 1$. This expression is substituted into Eq. 2. The sum of the term involving $\delta_{MM'}$ vanishes[17] and one is left with

$$f^{hel}_{MM'}(\theta,\varphi) = \frac{(-)^{M-M'}}{2iK} \sum_{J} (2J+1)\ S^{J}_{MM'}\ \mathcal{D}^{J*}_{MM'}(\varphi,\theta,0) \qquad (B4)$$

where $S^{J}_{MM'}$ is to be given by Eq. 22. The quantities $U^{JM'}_{MM'}(t,t')$ and $\exp \frac{i}{\hbar}\int_0^{\infty} (V_M(r_J(t)) - V_{M'}(r_J(t))dt$, appearing in Eq. 22 are slowly varying functions of J with respect to $\exp 2i\eta_{JM}$. Thus they can be taken out of the sum over J and evaluated at a point of maximum contribution to the sum. One may use the stationary phase method to calculate :

$$\int dJ\ \exp[2i\eta_{JM'} \pm i\, W^{J}_{MM'}(\theta)] \quad . \qquad (B5)$$

The stationary phase condition is :

$\frac{d}{dJ}\left(2\eta_{JM''} \pm W^{J}_{MM'}(\theta)\right) = 0$ which leads to :

$$2\frac{d\eta_{JM''}}{dJ} = \pm \cos^{-1}\left(\frac{J^2\cos\theta - MM'}{(J^2-M^2)^{\frac{1}{2}}\,(J^2-M'^2)^{\frac{1}{2}}}\right) \qquad (B6)$$

or, when $M \ll J$:

$$2\frac{d\eta_{JM''}}{dJ} = \pm\,\theta + 0\left(\frac{M^2}{J^2}\,,\ \frac{MM'}{J^2}\,,\ \frac{M'^2}{J^2}\right) \quad . \qquad (B7)$$

The classical deflection angle θ is defined by

$$\theta = 2\frac{d\eta_{JM''}}{dJ} \qquad (B8)$$

where $\frac{d\eta_{JM''}}{dJ}$ satisfies Eq. B7 to first order in M'/J . A set of angular momenta $J_{\theta M''}$ may satisfy Eq. B8 . We restrict now our calculation to the single case of a purely repulsive potential. Then $\theta = \Theta$ and, the semi-classical scattering amplitude may be evaluated from Eqs. (B4), (22) and (B1) using the method of stationary phase. One obtains :

$$f^{hel}_{M'M}(\theta\varphi) = \frac{1}{K(\sin\theta)^{\frac{1}{2}}}\sum_{M''}(J_{\theta M''})^{\frac{1}{2}}\,U^{J_{\theta M''}M''}_{M'M''}(-\infty,-t_{OJM''})$$

$$U^{J_{\theta M''}M''}_{M''M}(t_{OJM''},\infty)\,\exp\left[i\,\Delta^{J_{\theta M''}M''}_{M'M} + 2i\eta_{J_{\theta M''}M''}\right]$$

$$\exp\left(-i\frac{\pi}{2} - i(M'-M)\frac{\pi}{2} - i\,J_{\theta M'}\,\theta\right)\exp -iM\varphi\,/\,(\partial\theta/\partial J_{\theta M''})^{\frac{1}{2}} \quad . \qquad (B9)$$

This expression is bound to the validity of the stationary phase approximation which requires that

$$\frac{\partial^2\theta}{\partial J^2}\left(\frac{\partial\theta}{\partial J}\right)^{-3/2} \ll 1 \quad . \qquad (B10)$$

This condition generally reduces to $\sqrt{\pi} \ll \sqrt{r_c}$. One has also to take account of the condition of validity of the approximation used for $\mathcal{D}^J_{MM'}(0,\theta,0)$. To first order in M/J the approximation demands that

$$|J_{M''\theta} \sin\theta| \gg 1 \qquad (B11)$$

The points of stationary phase for channels M and M' are well separated provided that $|J_{M\theta} - J_{M'\theta}| \gg (\frac{\partial\theta}{\partial J})^{-\frac{1}{2}}$ (B12)

The fulfilment of this condition implies that the wavepackets in channels M and M' do not overlap. Equation B12 may be transformed into unequality :

$$|V_M(r) - V_{M'}(r)| \gg E_1/(J\theta)^{\frac{1}{2}} \qquad (B13)$$

which is suitable to show that the separate wavepackets may follow trajectories which are still close enough to satisfy the "common trajectory" requirement (12a) . When condition (B12) is not fulfilled the distinct wavepackets coalesce into a single one but Eq. B9 is still valid.

BIBLIOGRAPHY

[1]For a comprehensive bibliography see R. Vetter and P. R. Berman, Comments on Atom. and Molec. Phys. (1980), in press.

[2]P. R. Berman, Phys. Rev. A 5, 927 ; 6, 2157 (1972).

[3]V. A. Alekseev, T. L. Andreeva, I. I. Sobelman, Sov. Phys. JETP 35, 325 (1972).

[4]W. Happer, Rev. of Modern Phys. 44, 169 (1972).

[5]M. Gorlicki, A. Peuriot and M. Dumont, J. Phys. Lett. 41, L275 (1980) and private communication ; J.-L. Le Gouët and R. Vetter, J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. 13, L147 (1980).

[6]Paradoxically, the internal motion can react on the deflection although the exchange of angular momentum between internal and external motion is very small with regard to the translational angular momentum.

[7]W. D. Held, J. Schöttler, J. P. Toennies, Chem. Phys. Lett. 6, 304 (1970) ; H. Udseth, C. F. Giese, W. R. Gentry, J. Chem. Phys. 54, 3643 (1971).

[8]D. Secrest, B. P. Johnson, J. Chem. Phys. 45, 4556 (1966) ; B. R. Johnson, D. Secrest, W. A. Lester and R. B. Bernstein, Chem. Phys. Lett. 1, 396 (1967).

[9]H. F. Helbig, E. Everhart, Phys. Rev. 140, 715 (1965).; J. C. Houvier, I. Fayeton, M. Barat, J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. 7, 1358 (1974).

[10]W. H. Miller, J. Chem. Phys. 53, 1949 (1970) ; 54, 5386 (1971).

[11]R. A. Marcus, J. Chem. Phys. 54, 3965 (1971) ; J. N. L. Connor, R. A. Marcus, J. Chem. Phys. 55, 5636 (1971).

[12] M. D. Pattengill, C. F. Curtiss, R. B. Bernstein, J. Chem. Phys. 54, 2197 (1971) ; C. F. Curtiss, J. Chem. Phys. 52, 4832 (1970).

[13] D. R. Bates, D. S. F. Crothers, Proc. Roy. Soc. Lond. A 315, 465 (1970) and references therein.

[14] J. B. Delos, W. R. Thorson, S. K. Knudson, Phys. Rev. 6, 709, 720 (1972).

[15] C. Gaussorgues, C. Le Sech, F. Masnou-Seeuws, R. Mac Caroll, J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. 8, 239, 253 (1975).

[16] P. Pechukas, Phys. Rev. 181, 166, 174 (1969).

[17] M. S. Child, Molecular Collision Theory, Academic Press, London (1974).

[18] E. C. Kemble, Phys. Rev. 48, 549 (1935).

[19] M. Jacob, G. C. Wick, Ann. Phys. 7, 404 (1959).

[20] In the classical picture of the adiabatic limit, the momentum $\vec{j}$ precesses rapidly around $\vec{r}$ and this motion is much faster than the rotation of the internuclear vector around the centre of mass. The classical S - matrix problem is then reduced to the solution of one differential equation for each value of $\vec{j}\cdot\vec{r}/r$.

[21] P. R. Berman, W. E. Lamb, Phys. Rev. 187, 221 (1969).
A. Omont, J. Phys. Radium 26, 26 (1965).

[22] P. J. Brussaard, H. A. Tolhoek, Physica 23, 955 (1957).

FIGURE CAPTIONS.

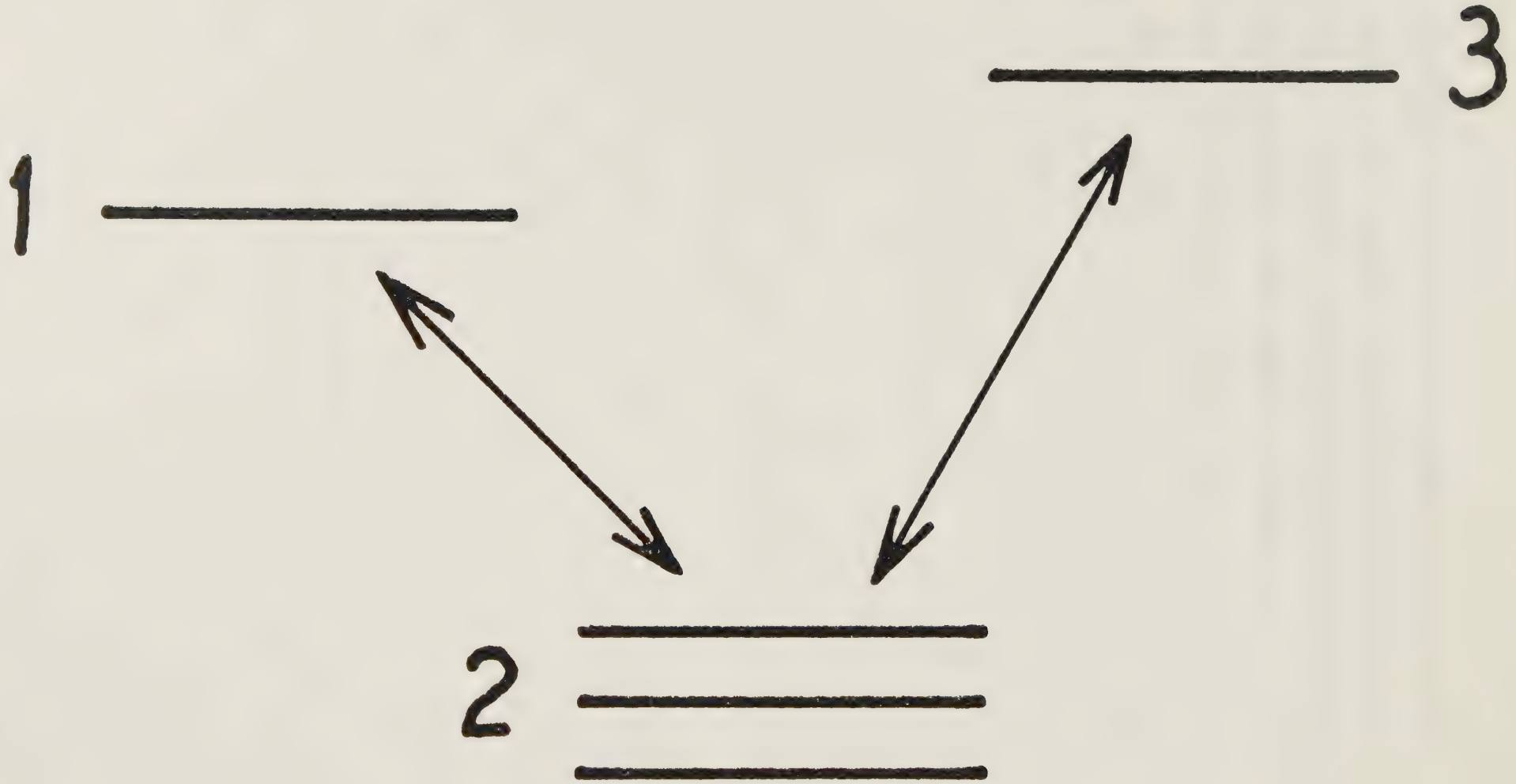
Fig. 1 : Three-level scheme for depolarizing collision studies. Levels 1 and 3 are non degenerate. A $J=1$ degenerate intermediate level is represented.

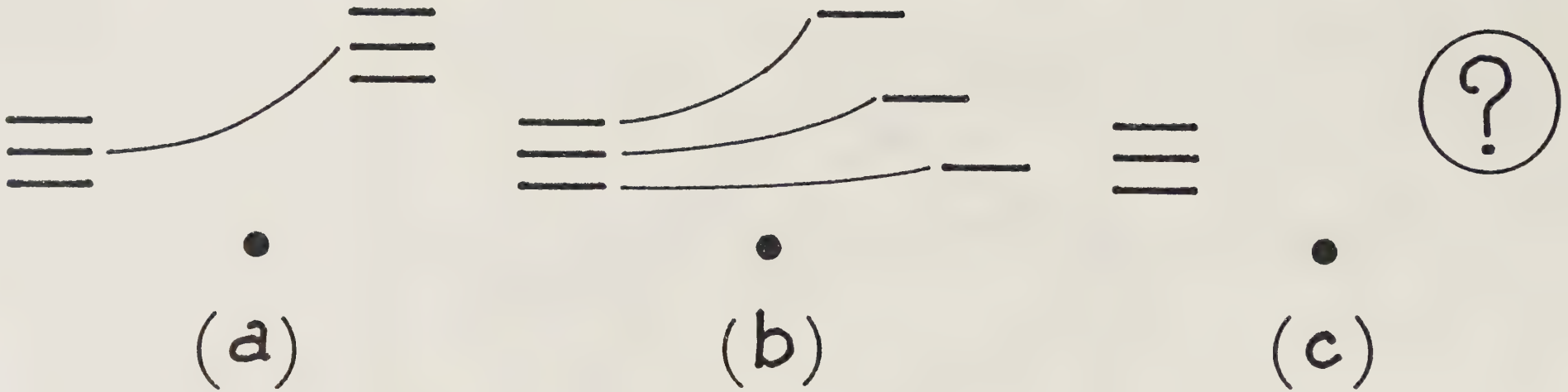
Fig. 2 : Schematic representation of atomic trajectories during a depolarizing collision . In (a) an atom in a superposition state is scattered along a trajectory common to the three substates which are mixed by the collision. In (b) a distinct trajectory is associated with each substate and no transition between substates is induced by the collision. In (c) the single trajectory approximation is not valid and transitions are induced between substates : what trajectory does the atom follow ?

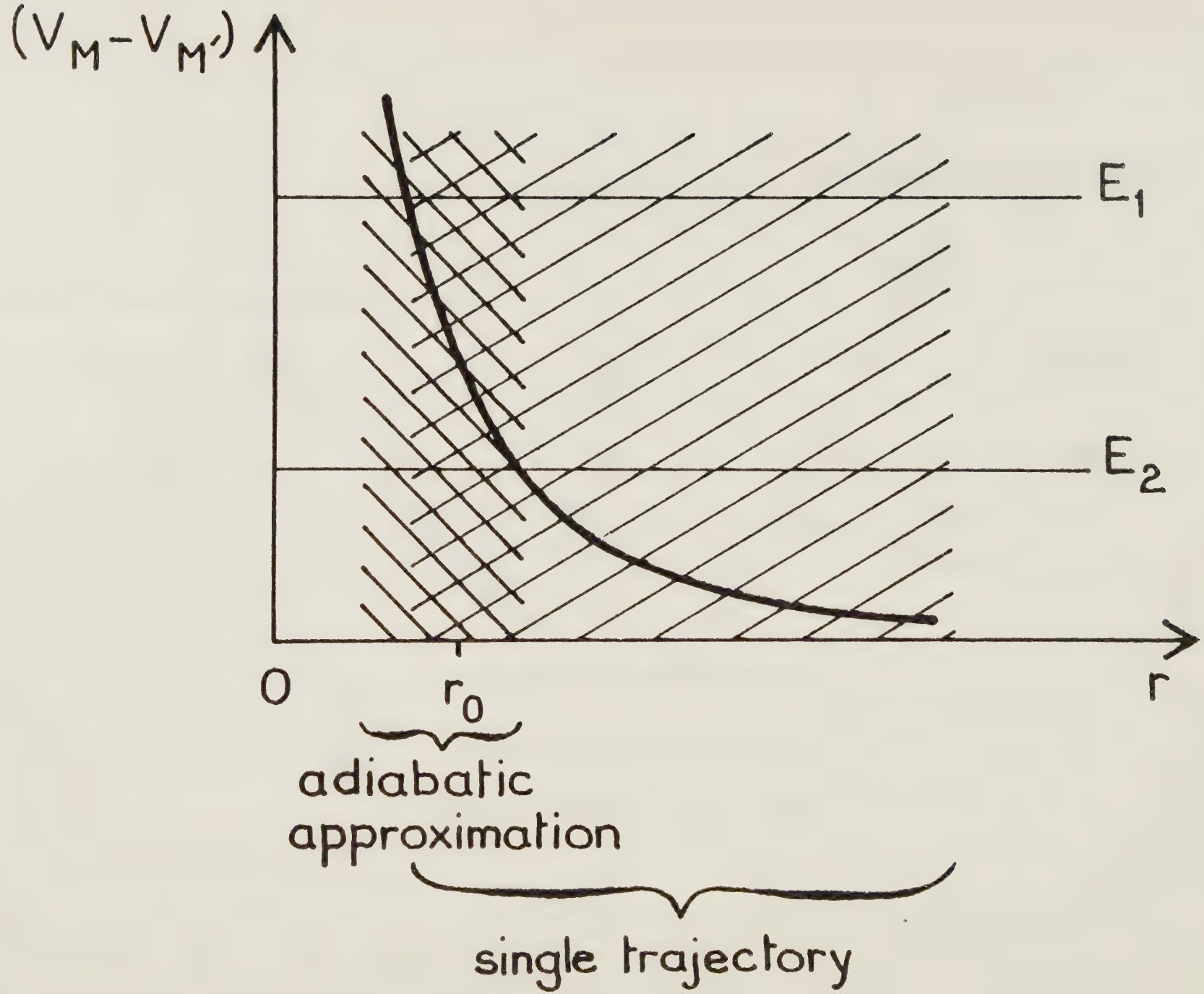
Fig. 3 : The spatial domains for adiabatic and single trajectory approximations are represented in the case of continuously decreasing $|V_M(r) - V_{M'}(r)|$. At r_0 both approximations are valid.

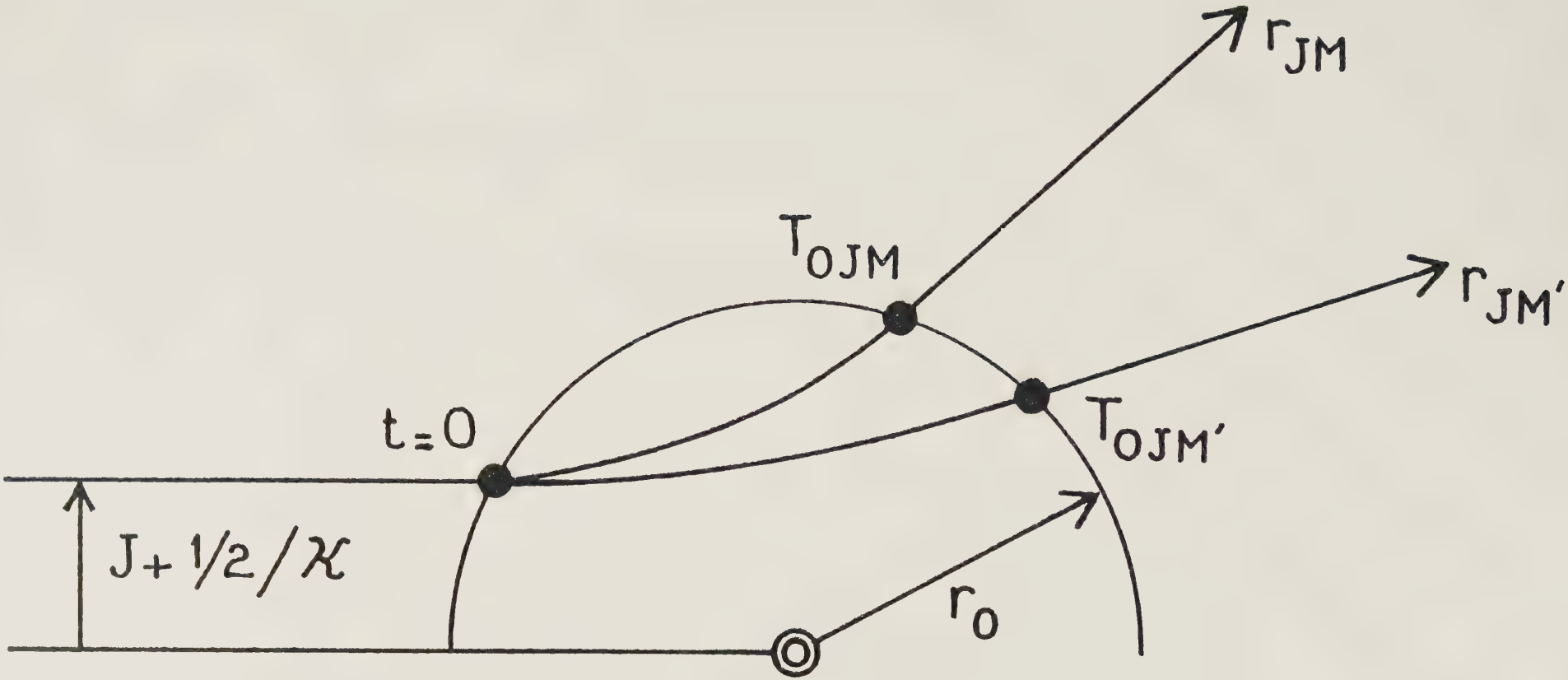
Fig. 4 : An atom in a superposition state enters the interaction region with an impact parameter $J+\frac{1}{2}/K$. From time $t=0$ to T_{0JM} or $T_{0JM'}$ no transition occurs between substates and their respective trajectories may part from each other. After T_{0JM} or $T_{0JM'}$ a single trajectory starts from the point reached at T_{0JM} or $T_{0JM'}$.

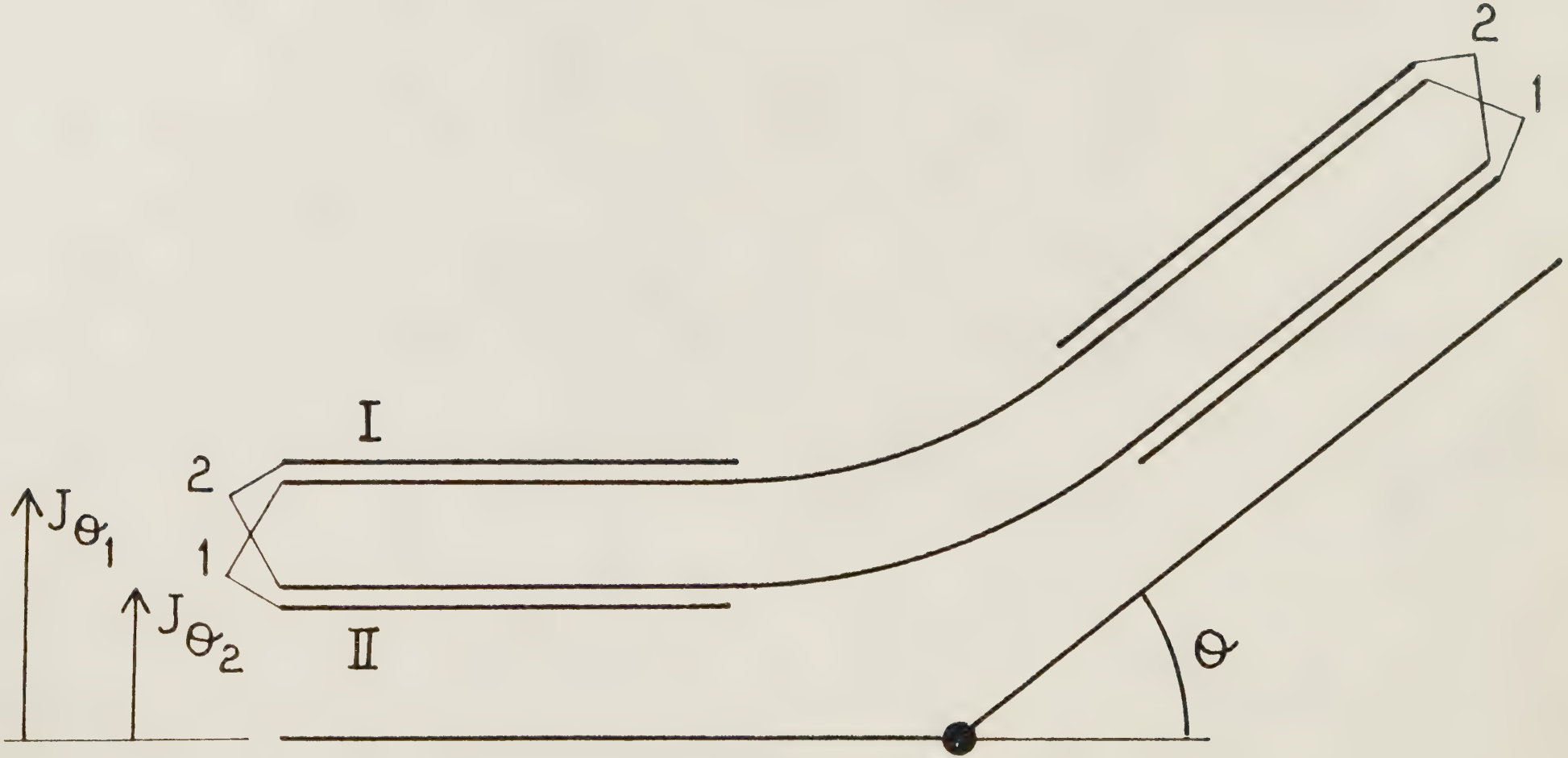
Fig. 5 : The scattering of 2-substate atoms at angle θ results from the contribution of two trajectories : the one which enters the parting region in substate 1 at impact parameter $J_{\theta_1} + \frac{1}{2}/K$ (I) and the one which enters the parting region in substate 2 at impact parameter $J_{\theta_2} + \frac{1}{2}/K$ (II) . Along each trajectory mixing between substates occurs out of the parting region.


1
2
3


?
(a)
(b)
(c)


$(V_M - V_{M'})$
E_1
E_2
0
r_0
r
adiabatic
approximation
single trajectory


r_{JM}
T_{OJM}
$r_{JM'}$
$T_{OJM'}$
t=0
$J+1/2/\mathcal{K}$
r_0


2
1
I
2
1
II
J_{θ_1}
J_{θ_2}
θ